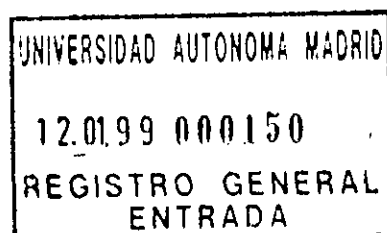


F~

# Transporte Electrónico en Nanocontactos Normales y Superconductores



**Juan Carlos Cuevas Rodríguez**

Departamento de Física Teórica de la Materia Condensada  
Madrid 1999.

Extensión: 86 48

# **Transporte Electrónico en Nanocontactos Normales y Superconductores**

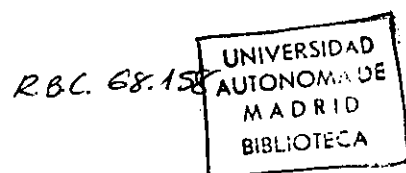
**Juan Carlos Cuevas Rodríguez**

Departamento de Física Teórica de la Materia Condensada.  
Facultad de Ciencias. Universidad Autónoma de Madrid.

Memoria presentada para optar al grado de Doctor en Ciencias  
Físicas por la Universidad Autónoma de Madrid.

**Directores: Alvaro Martín Rodero y Alfredo Levy  
Yeyati.**

Madrid 1999.



# Prólogo

En este prólogo describiremos brevemente el contenido y la estructura de esta tesis. Este trabajo está dedicado al estudio teórico del transporte de corriente eléctrica a través de sistemas mesoscópicos en estado normal y superconductor, dedicando especial atención al análisis de contactos metálicos de tamaño atómico. El transporte normal y superconductor en contactos mesoscópicos han constituido tradicionalmente dos campos de investigación separados. Por ello y para permitir que el lector se pueda acercar a uno sólo de estos tópicos, hemos creído conveniente dividir esta tesis en dos partes prácticamente independientes. En la primera parte desarrollaremos una descripción teórica del transporte en contactos puntuales superconductores, válida para todo tipo de sistemas. En la segunda nos centraremos en un estudio microscópico del transporte normal en contactos metálicos de tamaño atómico. Además, mostraremos en este trabajo como estos dos tópicos han quedado unidos para siempre. El resto de este prólogo está dedicado a esbozar los contenidos que se podrán encontrar en ambas partes.

## **PARTE I: Transporte en contactos mesoscópicos superconductores**

- **Capítulo 1: Transporte en uniones superconductoras: Introducción.**

En este primer capítulo introduciremos el tema del transporte de corriente eléctrica en uniones superconductoras. Para ello haremos un breve repaso histórico de este tópico, centrándonos en los problemas que abordaremos en este trabajo. Finalizaremos el capítulo concretando nuestros objetivos para la primera parte de la tesis y describiendo los sistemas experimentales objetos de estudio.

- **Capítulo 2: Transporte en un contacto puntual superconductor.**

Este capítulo está dedicado al estudio del transporte en un contacto puntual superconductor (SQPC) <sup>1</sup> para todo rango de voltajes, temperaturas y transmisiones. En primer lugar, describiremos nuestro modelo para un contacto

---

<sup>1</sup>El acrónimo SQPC corresponde a superconducting quantum point contact.

de un único canal de conducción basado en un formalismo hamiltoniano junto con la utilización de técnicas de funciones de Green fuera del equilibrio (sección 2.2). En la sección 2.3 mostraremos la equivalencia entre nuestro formalismo hamiltoniano y el de scattering para el caso de contactos N-N y N-S. La sección 2.4 constituye el cuerpo central de este capítulo y en ella detallaremos los resultados de nuestro modelo para el caso de un contacto S-S, describiendo en detalle tanto la corriente continua como las componentes alternas, así como el límite de voltajes pequeños. Finalmente, mostraremos el acuerdo cuantitativo existente entre nuestras predicciones y los resultados experimentales obtenidos en contactos atómicos superconductores (sección 2.5).

- **Capítulo 3: Shot noise en un SQPC**

En este capítulo analizaremos las fluctuaciones de la corriente en contactos puntuales superconductores conocidas como ruido de emisión o shot noise. Después de repasar brevemente los casos N-N y N-S, mostraremos los resultados novedosos que aporta nuestro formalismo hamiltoniano para el caso de un contacto S-S con voltaje y transmisión arbitrarios (sección 3.4). En particular, mostraremos que en contactos superconductores se produce la transferencia coherente de cargas múltiples.

- **Capítulo 4: Túnel resonante y reflexiones Andreev**

En este capítulo estudiaremos como el transporte superconductor se modifica ante la presencia de una transmisión resonante en el sistema. En concreto, analizaremos dos situaciones: en primer lugar, estudiaremos la corriente a través de partículas metálicas conectadas a electrodos superconductores en relación con experimentos recientes (sección 4.3). En segundo lugar, analizaremos cómo la estructura subarmónica evoluciona en presencia de una transmisión resonante (sección 4.4). Por último, al final de este capítulo haremos algunos comentarios sobre el futuro y los problemas abiertos en referencia a los temas tratados en esta primera parte de la tesis.

## **PARTE II: Transporte en contactos atómicos**

- **Capítulo 5: Transporte en contactos atómicos: Introducción.**

En este capítulo introducimos el tema del transporte de corriente eléctrica a través de contacto metálicos de tamaño atómico en estado normal. Tras una breve revisión de este tema, detallaremos nuestros objetivos para la segunda parte.

- **Capítulo 6: Origen de los canales de conducción.**



En este capítulo estudiaremos el origen microscópico de los canales de conducción en un contacto atómico, para lo cual haremos uso de un hamiltoniano electrónico escrito en términos de una base de orbitales atómicos y de técnicas de funciones de Green (secciones 6.2-3). Mostraremos como los canales de conducción surgen de los orbitales de valencia del material en cuestión. Analizaremos contactos de diversos metales, barriendo un amplio rango de valencias y estructuras electrónicas (sección 6.4). En especial, mostraremos como en un contacto de un sólo átomo el número y carácter de los canales está controlado por la naturaleza química del átomo en cuestión. Mostraremos resultados experimentales que sustentan nuestra visión del transporte en contactos atómicos (sección 6.5).

- **Capítulo 7: Evolución de los canales de conducción.**

Investigaremos experimental y teóricamente la evolución de la conductancia en contactos metálicos de un átomo bajo deformaciones elásticas. Mientras metales simples como el Au exhiben plateaus de conductancia casi planos, el Al y el Pb muestran plateaus con pendientes positiva y negativa respectivamente (sección 7.2). Mostraremos como estos diferentes comportamientos pueden ser entendidos en términos de la estructura orbital de los átomos que forman el contacto (sección 7.3). Este análisis nos permite profundizar en el tema de la cuantización de la conductancia en contactos metálicos revelando importantes aspectos de su estructura atómica y electrónica. Terminaremos este capítulo con algunos comentarios sobre el trabajo futuro y los problemas abiertos en relación con los temas tratados en la segunda parte de la tesis (sección 7.5).

## APÉNDICES

- Para facilitar la lectura de los capítulos, en ocasiones expondremos los detalles más técnicos en los apéndices. Este es el caso de los apéndices B, C y E. Por su parte, el apéndice A contiene una explicación detallada del formalismo de Keldysh para el cálculo de las funciones de Green de un sistema fuera del equilibrio, técnica que será ampliamente usada a lo largo de la tesis. Por último, el apéndice D contiene una propuesta para poner de manifiesto los estados Andreev en una unión Josephson a través de la aplicación de una radiación de microondas al contacto.



# Índice General

<b>I</b>	<b>Transporte en contactos mesoscópicos superconductores</b>	<b>13</b>
<b>1</b>	<b>Transporte en uniones superconductoras: Introducción</b>	<b>15</b>
1.1	Introducción . . . . .	15
1.2	Revisión Histórica . . . . .	17
1.2.1	Uniones Túnel . . . . .	17
1.2.2	Weak Links . . . . .	25
1.2.3	Superconductividad Mesoscópica . . . . .	32
1.3	Objetivo de la parte I . . . . .	37
<b>2</b>	<b>Transporte en un contacto puntual superconductor</b>	<b>41</b>
2.1	Introducción . . . . .	41
2.2	Formalismo hamiltoniano para un SQPC . . . . .	42
2.3	Contactos N-N y N-S . . . . .	50
2.4	Contacto puntual superconductor . . . . .	57
2.4.1	Corriente continua . . . . .	61
2.4.2	Corriente alterna . . . . .	73
2.4.3	Límite de voltajes pequeños ( $eV \ll \Delta$ ) . . . . .	77
2.5	Comparación Experimental . . . . .	89
2.5.1	Introducción . . . . .	89
2.5.2	Contacto puntual superconductor con muchos canales . . . . .	90
2.5.3	Comparación definitiva para un contacto atómico . . . . .	93
2.6	Conclusiones . . . . .	97
<b>3</b>	<b>Shot noise en un SQPC</b>	<b>99</b>
3.1	Introducción . . . . .	99
3.2	Shot noise en un contacto N-N . . . . .	103
3.3	Shot noise en un contacto N-S . . . . .	106
3.4	Shot noise en un contacto puntual superconductor . . . . .	112

<b>4</b>	<b>Túnel resonante y reflexiones Andreev</b>	<b>121</b>
4.1	Introducción . . . . .	121
4.2	Modelo para un sistema resonante . . . . .	122
4.3	Transporte a través de partículas metálicas . . . . .	125
4.4	Túnel resonante y reflexiones Andreev . . . . .	128
4.5	Conclusiones . . . . .	132
4.6	Futuro y problemas abiertos . . . . .	133
<b>II</b>	<b>Transporte en contactos atómicos</b>	<b>137</b>
<b>5</b>	<b>Transporte en contactos atómicos: Introducción</b>	<b>139</b>
5.1	Revisión Histórica . . . . .	140
5.2	Objetivo de la parte II . . . . .	151
<b>6</b>	<b>Origen de los canales de conducción</b>	<b>153</b>
6.1	Introducción . . . . .	153
6.2	Modelo para un contacto atómico . . . . .	155
6.3	Corriente y transmisión en un contacto atómico . . . . .	157
6.4	Análisis de diversos contactos metálicos . . . . .	167
6.4.1	Metales <i>sp</i> : Al y Pb . . . . .	167
6.4.2	Metales de transición: Nb . . . . .	177
6.4.3	Metales simples y metales nobles . . . . .	182
6.5	La firma de la valencia química . . . . .	184
6.6	Conclusiones . . . . .	189
<b>7</b>	<b>Evolución elástica de los canales de conducción</b>	<b>191</b>
7.1	Introducción . . . . .	191
7.2	Evolución experimental de la conductancia . . . . .	193
7.3	Evolución teórica de la conductancia . . . . .	193
7.4	Comentarios y conclusiones . . . . .	202
7.5	Futuro y problemas abiertos . . . . .	203
<b>A</b>	<b>El Formalismo de Keldysh</b>	<b>209</b>
A.1	El contorno de Keldysh . . . . .	210
A.2	Representación Matricial . . . . .	218
A.3	Diagramas de Feynman . . . . .	222
<b>B</b>	<b>Cálculo de la corriente en uniones N-N y N-S</b>	<b>227</b>

<b>C</b>	<b>Cálculo de la corriente en una unión S-S</b>	<b>231</b>
C.1	Exceso de corriente . . . . .	237
C.2	Corriente continua para $\alpha = 1$ . . . . .	238
C.3	Límite de voltajes pequeños . . . . .	239
C.3.1	Régimen lineal ( $\eta \gg eV$ ) . . . . .	239
C.3.2	Régimen no lineal ( $\eta \ll eV$ ) . . . . .	242
<b>D</b>	<b>Corriente Josephson y radiación de microondas</b>	<b>245</b>
<b>E</b>	<b>Cálculo de la Corriente en un Contacto Atómico</b>	<b>249</b>
E.1	Corriente en un Contacto Atómico . . . . .	249
E.2	Cuarto canal en los metales <i>sp</i> . . . . .	255
<b>F</b>	<b>Publicaciones</b>	<b>259</b>



# Índice de Figuras

1.1	Representación de una unión túnel. . . . .	18
1.2	Conductancia vs voltaje en una unión túnel metal-superconductor: experimento de Giaever. . . . .	19
1.3	Corriente túnel teórica en una unión S-S. . . . .	21
1.4	Primeras observaciones de la estructura subarmónica. . . . .	22
1.5	Medida de la $G(\phi)$ por Rifkin y Deaver. . . . .	25
1.6	Representación esquemática de una reflexión Andreev. . . . .	29
1.7	Corriente y resistencia diferencial de una unión superconductora en el modelo OTBK. . . . .	30
1.8	Corriente y conductancia en el modelo de Arnold. . . . .	31
1.9	Representación esquemática del montaje experimental para construir una breakjunction. . . . .	33
1.10	Estructura subarmónica en contactos atómicos creados con la técnica de las MCBs. . . . .	34
1.11	Estructura subarmónica en un contacto superconductor creado con el STM. . . . .	35
1.12	Contactos puntuales superconductores S-2DEG-S. . . . .	36
1.13	Representación esquemática de un SPQC. . . . .	38
2.1	Representación esquemática de dos tipos de SQPC. . . . .	45
2.2	Representación de un contacto superconductor con un sólo canal de conducción. . . . .	47
2.3	Expresión de la transmisión en el régimen lineal. . . . .	52
2.4	Conductancia y corriente a temperatura cero en una unión N-S. . . .	56
2.5	Exceso de corriente en una unión N-S. . . . .	58
2.6	Corriente continua y conductancia en un contacto S-S. . . . .	62
2.7	Representación esquemática de las reflexiones Andreev múltiples. . .	64
2.8	Corriente en el límite túnel: visión secuencial. . . . .	67
2.9	Exceso de corriente en un contacto S-S. . . . .	70
2.10	Estructura subarmónica en un contacto S-S a temperatura finita. . .	71
2.11	Comparación con el modelo OTBK. . . . .	72

2.12	Comparación con los resultados de Averin y Bardas. . . . .	74
2.13	Las tres primeras componentes alternas de la corriente disipativa en un contacto S-S. . . . .	75
2.14	Las tres primeras componentes alternas de la corriente no disipativa en un contacto S-S. . . . .	76
2.15	Densidad de corriente en un contacto S-S en el régimen lineal. . . . .	80
2.16	Relación supercorriente-fase en un contacto S-S. . . . .	82
2.17	Transición entre el régimen WDR y el SDR. . . . .	84
2.18	Conductancia lineal como función de la fase en un contacto S-S. . . . .	85
2.19	Comparación experimento-teoría para la conductancia lineal. . . . .	86
2.20	Límite de voltajes pequeños en un contacto S-S: régimen no lineal. . . . .	88
2.21	Comparación experimental entre un contacto superconductor de Al y la teoría de un único canal. . . . .	91
2.22	Comparación definitiva con los contactos de Al: varios canales. . . . .	94
2.23	Comparación experimental en contactos atómicos de Pb. . . . .	95
2.24	Comparación experimental en el caso de un contacto atómico de Nb. . . . .	96
3.1	Representación esquemática del túnel en contactos N-N. . . . .	104
3.2	Diferentes procesos en un contacto N-S. . . . .	107
3.3	Shot noise en un contacto N-S. . . . .	108
3.4	Exceso de ruido en un contacto N-S. . . . .	109
3.5	Carga efectiva en un contacto N-S. . . . .	111
3.6	Shot noise en un contacto puntual superconductor. . . . .	113
3.7	Carga efectiva en un contacto S-S. . . . .	115
3.8	Efecto de un $\eta$ finito en el shot noise. . . . .	118
4.1	Representación esquemática de las dos situaciones a estudiar. . . . .	123
4.2	Resultados experimentales del transporte de corriente a través de partículas metálicas. . . . .	126
4.3	Resultado teórico para la corriente a través de una partícula metálica. . . . .	127
4.4	Estructura subarmónica y túnel resonante. . . . .	129
4.5	Visión secuencial: corriente túnel resonante. . . . .	131
5.1	Esquema de un Microscopio de Efecto Túnel. . . . .	141
5.2	Cuantización de la conductancia en un gas de electrones bidimensional. . . . .	142
5.3	Evolución de la conductancia en un contacto de Pt al disminuir la sección del mismo. . . . .	144
5.4	Evolución de la conductancia en contactos atómicos de Na. . . . .	147
6.1	Representación esquemática de un contacto de un átomo. . . . .	157



6.2	Ejemplo académico: transmisión y densidad de estados en el átomo central para el caso de un orbital por átomo. . . . .	163
6.3	Ejemplo académico para el caso de dos orbitales por átomo. . . . .	165
6.4	Visión de un circuito metálico de tan solo un átomo. . . . .	166
6.5	Densidad de estados del Al en volumen. . . . .	168
6.6	Transmisión como función de la energía para el caso de un contacto de Al de un átomo. . . . .	169
6.7	Densidad de estados local en un contacto de Al de un átomo. . . . .	170
6.8	Carácter orbital de los canales de conducción en un contacto de Al de un átomo. . . . .	172
6.9	Histograma de los canales del Al en un contacto de un átomo. . . . .	173
6.10	Densidad de estados del Pb en volumen. . . . .	175
6.11	Densidad de estados y transmisión como función de la energía para el caso del Pb. . . . .	176
6.12	Carácter orbital de los canales de conducción en un contacto de Pb de un átomo. . . . .	178
6.13	Densidad de estados del Nb en volumen. . . . .	179
6.14	Descomposición en canales en el caso de un contacto largo de Nb. . . . .	180
6.15	Densidad de estados y transmisión para un contacto corto de Nb. . . . .	181
6.16	Carácter de los canales en un contacto de Nb de un átomo. . . . .	183
6.17	Típica evolución de la conductancia como función de la distancia, tomada en una elongación continua de contactos atómicos, para cuatro metales diferentes. . . . .	185
6.18	Características I-V de cinco configuraciones diferentes de una muestra de Pb a 1.5 K usando el STM, y los mejores ajustes numéricos. . . . .	187
7.1	Evolución de la conductancia frente a deformaciones para el caso de Au, Al y Pb: resultados experimentales. . . . .	194
7.2	Representación esquemática del modelo de elongación. . . . .	195
7.3	Cálculos teóricos para el último plateau de Au, Al y Pb. . . . .	196
7.4	Densidad de estados y transmisiones para un contacto relajado de Au, Al y Pb. . . . .	198
7.5	Densidad de estados y transmisiones para un contacto elongado de Au, Al y Pb. . . . .	199
7.6	Conductancia y descomposición en canales experimental para el Pb. . . . .	202
7.7	Densidad y transmisión en contactos de Cd y Zn de un solo átomo. . . . .	204
7.8	Transmisión en contactos de Co de un solo átomo. . . . .	206
A.1	Contorno de Keldysh . . . . .	212
A.2	Contorno de Matsubara . . . . .	214
A.3	Contorno generalizado $c^*$ . . . . .	215

A.4	El contorno de Keldysh. . . . .	216
A.5	Estructura diagramática de la función de Green en el caso de un potencial externo one-electron. . . . .	224
D.1	Corriente rectificada en un SQPC bajo radición de microondas: acoplamiento débil. . . . .	246
D.2	Corriente rectificada en un SQPC bajo radición de microondas: acoplamiento intermedio. . . . .	248
D.3	Corriente rectificada en un SQPC bajo radición de microondas: acoplamiento fuerte. . . . .	248
E.1	Representación esquemática de un contacto atómico. . . . .	250
E.2	Transmisión del cuarto canal para el caso de un contacto de Al. . . .	255
E.3	Histograma del cuarto canal para el caso de un contacto de Al. . . .	256

## **Parte I**

# **Transporte en contactos mesoscópicos superconductores**



# Capítulo 1

## Transporte en uniones superconductoras: Introducción

### 1.1 Introducción

La superconductividad fue descubierta por Kamerlingh Onnes [1] en 1911. En el curso de una investigación de la resistencia eléctrica de varios metales a temperaturas del helio líquido, observó que la resistencia de una muestra de mercurio caía de  $0.08 \Omega$  por encima de 4 K a menos de  $3 \times 10^{-6} \Omega$  a 3 K. De este modo, se llegó hasta la primera propiedad característica de un superconductor: su resistencia eléctrica es cero por debajo de una cierta temperatura crítica.

El fenómeno de la superconductividad es un ejemplo notable de efectos cuánticos operando en una escala macroscópica. En un material superconductor, por debajo de una cierta temperatura crítica, una fracción finita de los electrones están condensados en un "superfluido" que se extiende por todo el volumen del sistema y es capaz de moverse como un todo. Las sorprendentes propiedades de los superconductores como la resistencia eléctrica nula, el diamagnetismo perfecto (efecto Meissner), etc, están relacionadas con el peculiar espectro de excitaciones de este fluido.

En 1957 Bardeen, Cooper y Schrieffer propusieron la primera teoría microscópica de la superconductividad, que pasó a llamarse teoría BCS [2]. En esta teoría se explica de forma elegante como el superfluido se forma con pares de electrones que están ligados por acción de fuerzas de polarización de la red. Los pares solapan apreciablemente en el espacio, y son las fuertes correlaciones entre pares las responsables del gap de energías en el espectro de excitaciones de un superconductor, del cual muchas propiedades de los superconductores se siguen como una consecuencia.

Nosotros nos centraremos en esta primera parte de la tesis en el estudio del transporte de corriente eléctrica en uniones superconductoras. Desde el nacimiento de este campo a comienzos de los años sesenta hasta nuestros días, el conocimiento de como

se transporta la corriente eléctrica en circuitos superconductores ha evolucionado enormemente. Hoy en día la *electrónica superconductora* constituye una rama de la ingeniería relativamente bien establecida [3, 4]. Ya existen en el mercado numerosas aplicaciones de esta nueva rama de la electrónica en temas como la tecnología de la información, tecnología de radiofrecuencias, tecnología asociada con medidas de eléctricas y magnéticas de gran precisión o electromedicina.

La parte más importante de la electrónica es aquella relacionada con la tecnología de los semiconductores, que ha condicionado en gran medida nuestro modo de vida actual. ¿Cuáles son las ventajas de la *electrónica superconductora* frente a la bien establecida electrónica semiconductor? En primer lugar, gracias a la ausencia de resistencia en los materiales superconductores, en los circuitos de estos materiales no se producen las típicas pérdidas parásitas de calor que tienen lugar en las resistencias y conexiones de los dispositivos semiconductores. Por tanto, las limitaciones de frecuencia de los componentes superconductores son prácticamente despreciables. Si por ejemplo son usados como sensores, su sensibilidad sólo está limitada por el principio de incertidumbre de Heisenberg.

Por otra parte, en la electrónica superconductora se hacen uso de diversos efectos que no tienen lugar en el caso de los semiconductores. En particular, muchas de las aplicaciones de la circuitería superconductora están basadas en el efecto Josephson en su versión continua (d.c.) o alterna (a.c.), efecto que es un fenómeno cuántico macroscópico característico de los superconductores. Así por ejemplo, existen sensores de campo magnético basados en dispositivos superconductores conocidos como SQUIDS (superconducting quantum interference devices), cuyo modo de operación está basado en el efecto Josephson d.c. Estos sensores hacen uso de la cuantización del campo magnético. El efecto Josephson de corriente alterna ha encontrado aplicación por ejemplo en estándares de voltaje dc de alta precisión.

El mundo de la electrónica inició hace ya muchos años una carrera hacia la miniaturización de sus diversos componentes. Hoy en día estamos asistiendo a los primeros pasos de la transición de la microelectrónica hasta la definitiva nanoelectrónica. Uno de los problemas a los que tendrá que hacerse frente es que en dispositivos de dimensiones muy reducidas las pérdidas en forma de calor en los circuitos integrados de semiconductores o conductores normales serán muy apreciables. Es en este aspecto donde la electrónica superconductora presenta mayor ventaja y puede hacer posible su viabilidad.

En el mundo de la nanoelectrónica hay un aspecto crucial que hace que el transporte de corriente eléctrica tenga lugar de forma completamente distinta a como ocurre en los circuitos tradicionales. Cuando uno dispone de un dispositivo de tamaño nanométrico, las dimensiones del sistema comienzan a ser comparables a la longitud de onda de los electrones responsables del transporte. De este modo, es de esperar que aparezcan fenómenos cuánticos, como de hecho así ocurre. En es-

tos dispositivos tan pequeños es posible que el electrón mantenga la coherencia de fase a lo largo de todo el sistema, de modo que la corriente puede venir controlada por fenómenos de interferencia asociados con la fase de la función de onda del electrón. A la física de estos sistemas cuánticos se la conoce como *física mesoscópica* [5, 6, 7, 8, 9], para indicar que las dimensiones del sistema están entre el mundo microscópico de los átomos y el mundo macroscópico. Es aquí finalmente, en el marco de la superconductividad mesoscópica, donde se sitúa nuestro trabajo. En definitiva, nuestro objetivo es el estudio teórico del transporte de corriente eléctrica a través de sistemas mesoscópicos superconductores.

Este capítulo inicial está dedicado a introducir el tema del transporte en contactos superconductores y a presentar los objetivos concretos que abordaremos en esta primera parte de la tesis. El resto del capítulo se divide en dos grandes apartados. En la sección 1.2 haremos un breve repaso histórico de este campo centrándonos en los problemas y sistemas que serán analizados en este trabajo. En la sección 1.3 detallaremos nuestros objetivos para la primera parte de la tesis.

## 1.2 Revisión Histórica

### 1.2.1 Uniones Túnel

El estudio del transporte de corriente eléctrica en uniones superconductoras se remonta al comienzo de los sesenta, poco después de la aparición de la teoría BCS [2]. Los primeros sistemas que se investigaron experimentalmente fueron los conocidos como *uniones túnel*. Estos sistemas están constituidos por la unión de dos electrodos metálicos, que eventualmente pueden estar en estado superconductor, separados por una fina barrera aislante (ver Fig. 1.1). Dicha barrera suele tener una anchura de 10 a 20 Å y está constituida típicamente por un óxido de uno de los metales. En estos sistemas la corriente se debe al paso de electrones por efecto túnel a través de la barrera de potencial creada por el aislante.

Un experimento pionero fue el realizado en 1960 por I. Giaever [10]. Giaever analizó una unión túnel de aluminio/óxido de aluminio/plomo a temperaturas comprendidas entre 1.6 K y 4.2 K. A estas temperaturas el plomo es superconductor y el aluminio permanece en estado normal. La conclusión más importante de aquel trabajo se resume en la figura 1.2 extraída del artículo original. En ella se representa el cociente entre las conductancias cuando el plomo está en estado superconductor y cuando está en estado normal como función del voltaje aplicado. En el caso de una unión túnel, donde los electrodos están débilmente acoplados, este cociente de conductancias es básicamente el cociente entre la densidad de estados superconductora del plomo y la correspondiente al caso normal [11, 12]. Como se ve en la figura, dicha cantidad recuerda a la densidad de estados BCS, si bien con un ensanchamiento de

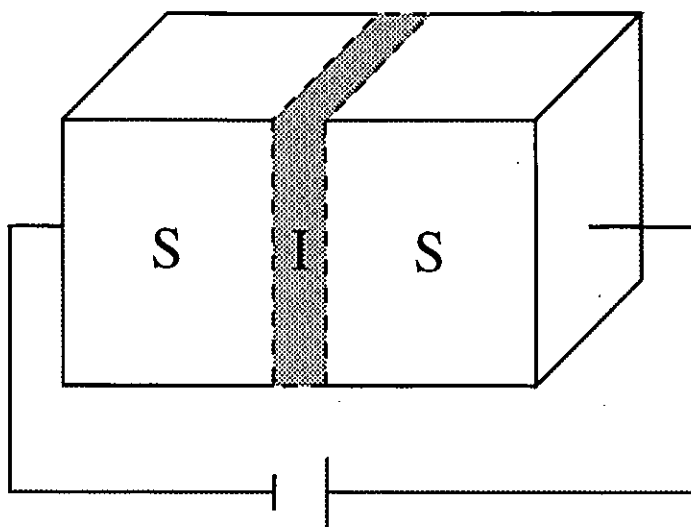


Figura 1.1: Representación esquemática de una unión túnel superconductor-aislante-superconductor (S-I-S).

la singularidad. De este modo, se ponía de manifiesto la existencia de un gap en los superconductores e incluso se determinaba cuantitativamente.

Poco después del trabajo de Giaever aparecen dos nuevos experimentos en uniones túnel, pero esta vez se trata de dos electrodos en estado superconductor [13, 14]. Nuevamente el gap superconductor se refleja en las características corriente-voltaje ( $I$ - $V$ ) y los resultados se explican adecuadamente dentro del marco de la teoría BCS, que recibe así uno de sus espaldarazos más importantes. La aparición en los meses siguientes de más experimentos de túnel entre superconductores [15, 16, 17] iba a convertir a esta técnica en una espectroscopía valiosísima para la investigación de las propiedades electrónicas de estos materiales.

En 1962, B.D. Josephson predice la posibilidad de nuevos efectos en el túnel entre superconductores [18]. En este artículo, que a la postre le valdría el premio Nóbel, Josephson predice los dos siguientes efectos que hoy llevan su nombre:

1. **Efecto Josephson dc:** a voltaje cero puede haber corriente entre dos superconductores en virtud de su diferencia de fases. Esta corriente tiene lugar gracias al túnel de pares de Cooper a través de la unión. En definitiva, una corriente no disipativa o supercorriente puede fluir a través del contacto.
2. **Efecto Josephson ac:** en presencia de una diferencia de potencial  $V$  entre



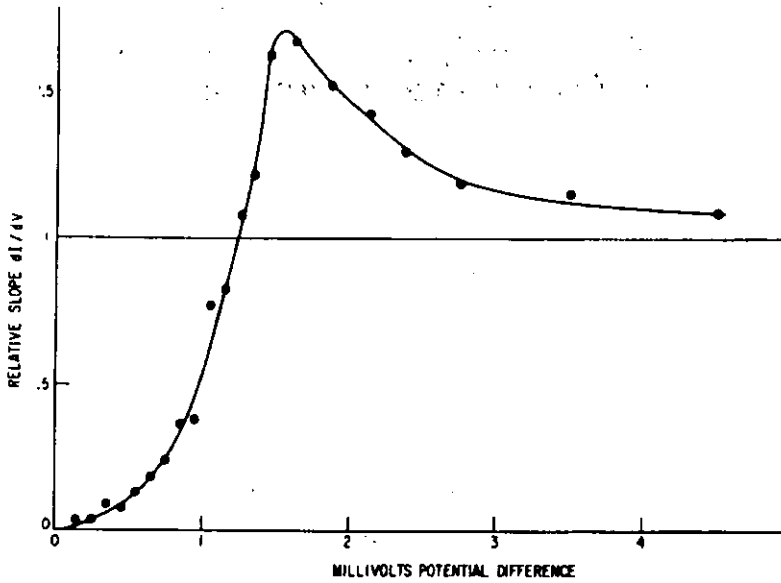


Figura 1.2: Conductancia normalizada vs voltaje en una unión túnel de Al-Pb a una temperatura de 1.6 K [10].

los electrodos superconductores, aparte de una corriente continua, aparece una corriente alterna que oscila con una frecuencia  $\omega_0 = 2eV/\hbar$ , conocida como frecuencia Josephson y cuyo valor es de  $483'6 \text{ MHz}/\mu\text{V}$ .

Detengámonos brevemente en la descripción cuantitativa de estos efectos, ya que constituye la base para posteriores análisis más sofisticados. Josephson calculó la corriente túnel en una unión superconductora haciendo uso del hamiltoniano de transferencia introducido por Cohen *et al.* [12]. Dicho hamiltoniano consta de tres términos: dos de ellos describen los electrodos desacoplados, dentro del marco BCS, y el tercero acopla estados de ambos electrodos. En concreto, Josephson calculó la corriente a primer orden en el acoplamiento entre electrodos, lo que en principio parece suficiente para el caso de una unión túnel <sup>1</sup>. El resultado de esta teoría microscópica puede resumirse en la siguiente expresión para la corriente:

$$I(V, T, t) = I_0(V, T) + I_S(V, T) \sin \phi(t) + I_1(V, T) \cos \phi(t). \quad (1.1)$$

<sup>1</sup>Como veremos en el capítulo 2, algunos resultados no son perturbativos en el acoplamiento, de modo que uno tiene que resolver el problema a todo orden para hacer una descripción adecuada incluso en el límite túnel.

Esta expresión nos dice que la corriente  $I$  que pasa a través de la unión como función del voltaje  $V$ , la temperatura  $T$  y el tiempo  $t$  se puede expresar como la suma de tres términos. El primero,  $I_0$ , es un término independiente del tiempo (corriente continua) producido por el túnel de cuasipartículas de forma similar al caso de metales normales. Los otros dos términos oscilan en el tiempo con la diferencia de fases superconductoras entre los dos electrodos  $\phi$ , que en el caso de voltaje finito varía linealmente con el tiempo con la frecuencia Josephson:  $\phi(t) = \phi_0 + 2eVt/\hbar$ . Así, a voltaje finito estos dos términos dan lugar al efecto Josephson ac que enunciamos anteriormente. Sin embargo, la naturaleza de estas dos contribuciones es bien distinta. El término de  $I_S$  es debido al túnel de pares de Cooper y es distinto de cero incluso a  $V = 0$ , dando lugar al efecto Josephson dc. De este modo, a  $V = 0$  la *supercorriente* se expresa como  $I = I_C \sin \phi_0$ , donde  $I_C \equiv I_S(0, T)$  es la corriente crítica de la unión, es decir, la máxima corriente que puede sustentar la unión sin generar un voltaje. La dependencia de  $I_C$  con la temperatura fue calculada por Ambegaokar y Baratoff [19] y para una unión simétrica <sup>2</sup> tiene la forma

$$I_C(T) = \frac{\pi \Delta(T)}{2eR_N} \tanh\left(\frac{\beta \Delta(T)}{2}\right), \quad (1.2)$$

donde  $\Delta(T)$  es el gap <sup>3</sup> del superconductor,  $R_N$  la resistencia normal del contacto y  $\beta$  el inverso de la temperatura.

Por su parte, el término de  $I_1$  es un término disipativo fruto de la interferencia entre las cuasipartículas y el condensado de pares de Cooper, y cuya existencia se puso en duda durante mucho tiempo como comentaremos más adelante.

En la figura 1.3 representamos las tres amplitudes ( $I_0, I_S, I_1$ ) para el caso de una unión simétrica a temperatura cero, tal y como se obtienen de la teoría túnel. Como se puede apreciar en la figura, el término de cuasipartículas, es decir, la componente continua de la corriente, es cero dentro del gap, como uno podría esperar de forma ingenua. Para  $V = 2\Delta$  salta a un valor finito dado por  $I_0(V = 2\Delta) = \pi\Delta/2eR_N$ . Por su parte, el término  $I_S$  es finito a  $V = 0$  con el valor predicho por la expresión (1.2), y presenta una singularidad en  $V = 2\Delta/e$  conocida como *pico de Riedel* [20]. Por último,  $I_1$  es cero dentro del gap, para saltar a un valor finito y negativo a  $eV = 2\Delta$ . Para un análisis detallado de las curvas de túnel ver las referencias [21, 22].

Los nuevos efectos predichos por Josephson no tardaron en confirmarse experimentalmente. Una supercorriente fue observada por primera vez por Anderson y Rowell [23]. Posteriormente fue comprobada la dependencia de la supercorriente con el campo magnético, predicha por el propio Josephson [24], y su dependencia con

<sup>2</sup>Usaremos el término *unión simétrica* para indicar que la unión está constituida por dos electrodos del mismo material.

<sup>3</sup>Estrictamente  $\Delta$  es el semigap del superconductor, pero nos referiremos a menudo a  $\Delta$  como al gap.

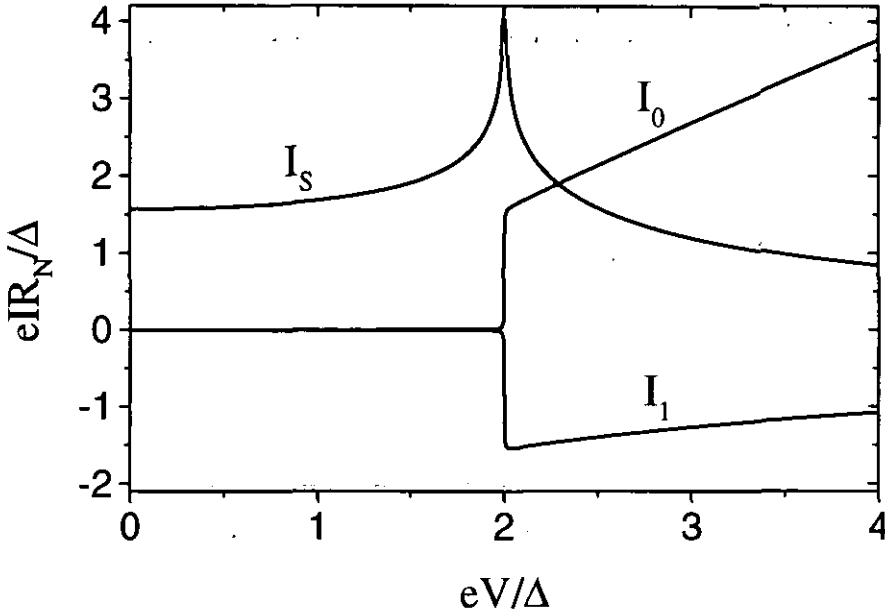


Figura 1.3: Términos de la corriente túnel como función del voltaje a temperatura cero para una unión simétrica (ver Ec. (1.1)).

la temperatura [25, 26]. El efecto Josephson ac fue también detectado, de forma indirecta por Shapiro [27], y de forma directa por Giaever [28] y Yanson *et al.* [29].

Las investigaciones de las uniones túnel descubrieron un gran número de nuevos efectos. A parte de los ya mencionados, destacaremos los dos siguientes que analizamos en las próximas secciones.

### Estructura subarmónica.

Explicaremos en cierto detalle este fenómeno que constituye el eje central de esta tesis y que ha permanecido sin una explicación totalmente satisfactoria durante más de treinta años. Haremos aquí nuestro primer acercamiento a este fenómeno, para volver a él más adelante.

Si una unión túnel, compuesta por dos superconductores  $S_1$  y  $S_2$  separados por una barrera aislante  $I$ , es enfriada muy por debajo de las temperaturas críticas de ambos superconductores, entonces la corriente que fluye para un voltaje  $V \ll (\Delta_1 + \Delta_2)$ , donde  $\Delta_i$  es el gap de  $S_i$ , debería ser muy pequeña en comparación

con la que fluye para  $V > \Delta_1 + \Delta_2$ . Por ejemplo, en Pb a 1 K el número de cuasipartículas excitadas por encima del gap  $\Delta$  (1.39 meV) es  $\sim N_0 \exp(-\Delta/kT) \sim 10^{-7} N_0$ . La corriente túnel en una unión Pb-I-Pb a 1 K para voltajes muy pequeños debería deberse exclusivamente a estas cuasipartículas excitadas. De este modo, en dicha unión a 1 K, la corriente ( $I_{SS}$ ) para  $V \ll 2\Delta$  debería ser  $\sim 10^{-7}$  veces la correspondiente al caso normal ( $I_{NN}$ ). En la práctica, se han observado corrientes mucho más grandes que esto, típicamente desde  $10^{-5}$  hasta  $I_{NN}/2$ .

Las primeras medidas de estos excesos de corriente para  $eV < 2\Delta$  fueron hechas por Taylor y Burstein [30], e independientemente por Adkins [31]. Ellos observaron que en ciertas uniones de Sn-I-Sn y Pb-I-Pb la corriente aumentaba abruptamente en voltajes  $\Delta_{Sn}$  o  $\Delta_{Pb}$ . El tamaño de este aumento era  $\sim 10^{-4}$  veces el de  $2\Delta_{Sn}$  o  $2\Delta_{Pb}$  (ver panel izquierdo en Fig. 1.4). Posteriormente Yanson *et al.* [32] y Marcus [33] observaron que no sólo había un salto abrupto en  $eV = \Delta$ , sino que también había una serie de saltos localizados en  $eV = 2\Delta/n$  con  $n$  entero (en el caso de una unión simétrica), como puede observarse en la figura 1.4 (panel derecho). Esta serie de saltos recibieron el nombre de **estructura subarmónica** por su localización en voltajes.

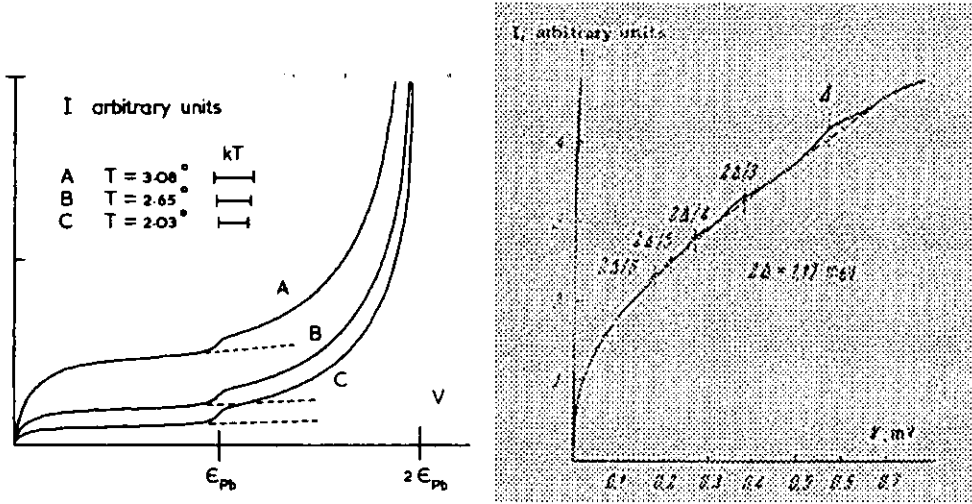


Figura 1.4: Primeras observaciones de la estructura subarmónica. Izquierda: Características I-V en una unión túnel Pb-Pb [31]. Nótese la estructura en  $eV = \Delta$ , así como su dependencia en la temperatura. Derecha: Características I-V en una unión túnel Sn-SnO<sub>2</sub>-Sn a  $T=1.61$  K [32]. Nótese la estructura en voltajes  $eV = 2\Delta/n$  con  $n$  entero.

En los sesenta se desarrollaron principalmente dos teorías para explicar la es-

estructura subarmónica. La primera de ellas fue presentada por Schrieffer y Wilkins y es conocida como *multiparticle tunneling theory* (MPT) [34]. Esta teoría fue especialmente diseñada para explicar en los experimentos de Taylor y Burstein [30] el salto en  $eV = \Delta$ . Para ello calcularon la corriente dc hasta segundo orden en el acoplo entre electrodos en el hamiltoniano de transferencia. Este segundo orden muestra la posibilidad de un proceso en el que se produce la transferencia neta de dos cuasipartículas gracias a la creación de un par de Cooper en el otro electrodo. Este proceso tiene un voltaje umbral de  $eV = \Delta$  (en una unión simétrica), explicando así cualitativamente el experimento de la referencia [30]. La explicación de la estructura a voltajes  $eV = 2\Delta/n$  vendría dada dentro de la teoría MPT por la posibilidad de procesos múltiples en los que  $n$  cuasipartículas atraviesan la barrera. Esta teoría presenta algún problema, y ya en aquellos años se le achacó el siguiente defecto grave. Un proceso que involucra el paso de  $n$  partículas es proporcional a  $T^n$ , donde  $T$  es la transmisión a través de la barrera aislante. Teniendo en cuenta que  $T \sim 10^{-10}$  en una unión túnel, es difícil creer que esta sea la explicación para toda la serie que aparece por ejemplo en la figura 1.4 (panel derecho) <sup>4</sup>. Por otra parte, MPT presenta ya un problema teórico. Por ejemplo, el segundo orden calculado por Schrieffer y Wilkins tiene una divergencia en  $eV = 2\Delta$  debido a la divergencia de la densidad de estados BCS. En los términos de orden superior aparecen divergencias similares <sup>5</sup>.

Una segunda teoría fue propuesta por Werthamer en 1966 y es conocida como autoacoplamiento Josephson o *self-coupling of Josephson radiation* [36]. Este autor propuso que el túnel de cuasipartículas se podría acoplar a la radiación Josephson proveniente de la corriente ac presente en la unión túnel. Si un proceso de cuasipartículas tiene lugar mientras simultáneamente un fotón es absorbido de la radiación Josephson, se produciría un aumento de la probabilidad túnel para  $eV + \hbar\omega = 2\Delta$ , es decir, para  $2\Delta/3$  ya que  $\hbar\omega = 2eV$  para la radiación Josephson. La inclusión de procesos multifotónicos dan estructura en  $2\Delta/(2n + 1)$ , es decir, para valores impares del denominador. Uno puede obtener los términos pares de la serie si incluye la absorción de la radiación Josephson por los electrodos, generando así cuasipartículas a  $n\hbar\omega = 2\Delta$ . El principal problema con esta explicación del autoacoplamiento es que invoca dos mecanismos diferentes para los términos pares e impares, mientras los saltos experimentales son idénticos en ambas series. En particular, fue señalado por Rowell y Feldmann [35] que esta teoría no reproduce la serie de saltos que aparece en una unión asimétrica.

<sup>4</sup>Lo cierto es que con el paso del tiempo fue quedando claro que la presencia de estructura subarmónica en uniones túnel se debía a la existencia de micropuentes en la barrera aislante que hacían que la transmisión de algunos modos de conducción no fuera tan pequeña, permitiéndole así la presencia de esos excesos de corriente en el interior del gap [35].

<sup>5</sup>Como veremos en el capítulo 2 este tipo de divergencias desaparecen cuando uno resuelve el problema a todo orden.

### El problema del $\cos \phi$

Este es un problema que se puede encontrar en diversos libros de texto [21, 22, 37] y que supuso uno de los fracasos más importantes de la teoría túnel. Tras años de gran atención fue abandonado y nosotros lo recuperaremos en esta tesis proponiendo lo que en nuestra opinión es la solución de este problema que posee ya más de treinta años de vida.

La corriente a través de una unión túnel a voltaje constante dada por la expresión (1.1) se puede reescribir como

$$I(V, T, t) = I_S(V, T) \sin \phi(t) + \sigma_0(V, T) [1 + \epsilon(V, T) \cos \phi(t)] V, \quad (1.3)$$

donde

$$\epsilon(V, T) = \frac{\sigma_1(V, T)}{\sigma_0(V, T)} \quad (1.4)$$

es el cociente de conductancias entre el término del coseno y el de cuasipartículas. De este modo, la corriente disipativa contiene un término dependiente de la fase, conocido como *término del  $\cos \phi$* . Dicho término fue durante muchos años sencillamente ignorado. La primera observación experimental del término del  $\cos \phi$  fue realizada por Pedersen *et al.* [38] al estudiar la dependencia con el campo magnético de la frecuencia de resonancia del plasmón Josephson y su anchura en una unión túnel de Pb. En este experimento encontraron que el término del  $\cos \phi$  tenía aproximadamente la magnitud predicha por la teoría, pero el signo era el contrario. Recordemos que la teoría túnel dentro de la aproximación BCS predice que cuando  $T \rightarrow 0$  y  $V \rightarrow 0$ , el cociente de conductancias  $\epsilon \rightarrow 1$  [21]. En el experimento de Pedersen y colaboradores se encontró que en este límite  $\epsilon \sim -1$ . Experimentos posteriores que utilizaban técnicas bien distintas [39, 40, 41, 42, 43] mostraron resultados similares surgiendo así lo que se dio en llamar el **problema del  $\cos \phi$** .

Destacaremos el resultado de Rifkin y Deaver [42] en el que a través de una medida de la inductancia de una unión en forma de anillo como función de la diferencia de fases  $\phi$  a través del contacto, fueron capaces de extraer la conductancia dependiente de la fase,  $G(\phi)$ , que en el límite túnel teóricamente sería

$$G(\phi) = G_0 (1 + \epsilon \cos \phi). \quad (1.5)$$

El resultado que obtuvieron fue el mostrado en la figura 1.5, donde queda bastante claro que la medida es más compatible con un valor para  $\epsilon$  de  $-1$ . Pero además,  $G(\phi)$  se aleja de la forma coseno agravando aún más el problema del  $\cos \phi$  <sup>6</sup>.

---

<sup>6</sup>Hay que aclarar que el experimento de Rifkin y Deaver no fue realizado en una unión túnel, sino en un contacto puntual donde no está claro que la teoría túnel sea aplicable.

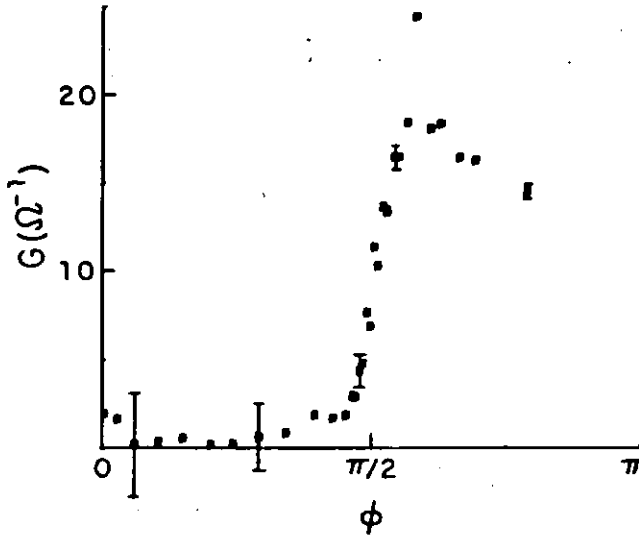


Figura 1.5: Resultados experimentales de Rifkin y Deaver [42] para la conductancia  $G$  como función de la fase  $\phi$ .

Diversas teorías trataron de explicar estas discrepancias sobre todo introduciendo fenomenológicamente un tiempo de relajación finito [44, 45]. Algunas de ellas mostraban la posibilidad de que  $\epsilon \sim -1$ , pero con valores poco realistas del tiempo de relajación y sobre todo no eran capaces de explicar la desviación de una forma tipo coseno. Después de más de cien artículos en los años setenta, este problema pasó al olvido y nosotros hemos querido recuperarlo en este trabajo.

Hasta aquí hemos repasado tan sólo una muestra de la rica fenomenología a la que dio lugar las uniones túnel. Todos aquellos que deseen profundizar en el tema tienen a su disposición varios monográficos [46, 47] y excelentes artículos [24, 48, 49, 50].

### 1.2.2 Weak Links

Aunque las uniones túnel jugaron un papel esencial en la investigación del efecto Josephson, ya desde 1964 con el trabajo de Anderson y Dayem [51] quedó claro que dicho efecto tenía lugar en toda una amplia gama de sistemas conocidos como **weak links**. Un weak link es una unión entre dos electrodos donde el paso de corriente tiene lugar de forma directa, y no por efecto túnel a través de una barrera aislante como en las uniones túnel. El efecto Josephson aparece en estos sistemas cuando el weak link es de reducidas dimensiones, esto es, cuando la distancia entre electrodos y la

sección transversal del weak link son pequeñas. La corriente crítica en estos sistemas es mucho menor que en los electrodos dando lugar al término *weak superconductivity*.

A continuación describiremos brevemente algunos de los weak links más conocidos (para más detalles ver [49]). Un tipo de unión relacionado con las uniones túnel es aquel en el que la barrera de óxido es reemplazada por un metal no superconductor. Una supercorriente finita puede fluir a través de tal unión debido al efecto de proximidad [52]. Este efecto reside en el hecho de que si un metal y un superconductor son puestos en contacto, algunos pares de Cooper penetran en el metal dando lugar a un parámetro de orden distinto de cero, que decae exponencialmente dentro del metal sobre distancias del orden de la longitud de coherencia normal. Por tanto, si el grosor de la región normal no es muy grande, el parámetro de orden será distinto de cero en todo el metal y puede fluir una supercorriente.

Otro tipo de weak link consiste en un superconductor de sección muy pequeña que hace de puente entre dos superconductores macroscópicos [51]. En estos contactos, conocidos como *puentes de Dayem*, la supercorriente fluye a través del weak link de forma similar a como lo hace en el volumen del superconductor, y no hay proceso de túnel.

Un grupo adicional de uniones lo constituyen las conocidas como contactos puntuales o *point contacts*, que están hechos presionando una punta superconductora en una superficie [53]. Estos sistemas tienen barreras que no están muy bien definidas y cuyas propiedades pueden variar entre las de las uniones túnel y los puentes ajustando la presión de la punta.

Como hemos venido diciendo hasta aquí, estos contactos exhiben efecto Josephson, si bien de forma diferente a las uniones túnel. Antes de nada deberíamos indicar qué entendemos por efecto Josephson en estos sistemas. Por ejemplo, por efecto Josephson dc se entiende que la corriente es una función periódica de la fase, aunque no tiene por qué ser la relación sinusoidal de las uniones túnel. En cuanto al efecto Josephson ac, la relación entre el voltaje y la frecuencia  $\omega_0 = 2eV/\hbar$  se mantiene ya que no depende de los detalles de la barrera, pero se manifiesta de forma distinta en los diversos contactos, así por ejemplo, las características I-V son diferentes.

En los weak links existen diversas escalas de longitudes que determinan la corriente en el sistema. Una longitud importante en el problema es la longitud  $L$  de la constricción que separa los dos electrodos superconductores. Se suele hacer una clasificación de los diversos weak links en base a la comparación entre la longitud  $L$  y las longitudes características del material que forma el weak link, como la longitud de coherencia superconductora  $\xi$  y el camino libre medio  $l$ . A las uniones con  $L \ll \xi$  se las denomina *cortas*, y *largas* a aquellas en las que  $L \geq \xi$ . Incluso en el caso de un contacto corto, los procesos pueden diferir dependiendo del camino libre medio  $l$ . Llamaremos *sucias* a las estructuras en las que  $l \ll L$ , y *limpias* a aquellas en las que  $l \geq L$ .



Como ejemplo de que el efecto Josephson que tiene lugar en un weak link es, en general, diferente del de una unión túnel, citaremos la predicción de Kulik y Omelyanchuk [54] para la supercorriente en un weak link corto y limpio ( $L < l, \xi$ ):

$$I_S = \frac{\pi \Delta(T)}{e R_N} \sin(\phi/2) \tanh\left(\frac{\beta \Delta(T) \cos(\phi/2)}{2}\right). \quad (1.6)$$

En esta expresión  $\Delta$  es el gap,  $R_N$  la resistencia del contacto normal,  $\phi$  la fase y  $\beta$  el inverso de la temperatura. Como podemos ver, esta expresión difiere del comportamiento sinusoidal de una unión túnel <sup>7</sup>.

A comienzos de los ochenta la situación era la siguiente. Mientras en el caso de las uniones túnel existía desde los sesenta una descripción teórica adecuada para casi todos los fenómenos, en el caso de los weak links sólo se tenía un conocimiento limitado. Centrándonos en las curvas I-V, ya que es el tema que analizaremos extensamente en esta tesis, entre las diversas características que aún permanecían sin explicar destacaban dos: la ya mencionada *estructura subarmónica*, que en los weak links aparece con mayor claridad [56, 57, 58, 59], y el *exceso de corriente*, que pasamos a explicar. Uno podría esperar que a voltajes mucho mayores que el gap, la corriente a través de un weak link alcanzara el mismo valor que en el caso normal, como ocurre en las uniones túnel. Sin embargo, diversos experimentos en point contacts y micropuentes [60, 61] muestran que la corriente en dicho límite es lineal pero no extrapola a cero cuando el voltaje es cero. La diferencia a voltajes mucho mayores que el gap entre la corriente en el caso superconductor y la correspondiente al caso normal recibe el nombre de **exceso de corriente**.

En la década de los ochenta nuevas teorías se suman a las ya existentes para la descripción de las curvas I-V en uniones superconductoras. Entre ellas repasaremos aquí dos de especial interés. La primera es conocida como modelo KBT y abrió la puerta hacia una definitiva comprensión de los fenómenos de transporte en estos sistemas, identificando los procesos que dan lugar a la corriente y permitiendo un análisis unificado de uniones túnel y weak links. La segunda de ellas fue desarrollada por G.B. Arnold y estaba orientada hacia una descripción más microscópica y cuantitativa del transporte superconductor. A continuación recordaremos brevemente en qué consisten y qué predicciones arrojan ambas teorías.

### Modelo KBT

En una serie de artículos de los años 1982 y 1983, Klapwijk, Blonder, Tinkham y en uno de ellos Octavio, diseñaron un modelo basado en el formalismo de scattering

<sup>7</sup>Para aquellos que deseen profundizar en cómo las distintas longitudes características del contacto dan lugar a manifestaciones diferentes del efecto Josephson, recomendamos el excelente artículo de Likharev [55].

para describir los contactos N-S y S-S <sup>8</sup> [62, 63, 64]. En su modelo las excitaciones en el superconductor son descritas por las ecuaciones de Bogoliubov [66] en ausencia de impurezas, de tal modo que las funciones de onda de las cuasipartículas son simplemente ondas planas. Para simular el scattering que tiene lugar en la unión, utilizaron un potencial tipo  $\delta$  situado en la interfase entre los electrodos, cuya intensidad se controla por un parámetro  $Z$  <sup>9</sup>. La idea central del modelo consiste en conectar las funciones de onda a través de la barrera para obtener la probabilidad de cada proceso y finalmente su contribución a la corriente.

Como se explica en detalle en la referencia [63], estos autores fueron capaces de llevar a cabo este esquema de forma completa para el caso de una unión N-S. Obtuvieron la corriente en función de  $Z$ , barriendo desde el caso de una unión túnel, donde se recuperan los resultados de la teoría túnel tradicional, hasta el caso en el que no hay scattering en la interfase. Mostraron que tanto la corriente dentro del gap como el exceso de corriente a voltajes  $eV \gg \Delta$  que aparecen en estas uniones son debidos a la contribución de un proceso conocido como *reflexión Andreev* [65]. Cuando al menos uno de los electrodos es superconductor, aparte del túnel de cuasipartículas, existe la posibilidad de este proceso. En una unión N-S la reflexión Andreev es un proceso en el que un electrón incidiendo desde la parte normal al llegar a la interfase se refleja como un hueco, dando lugar a la transmisión de un par de Cooper al electrodo superconductor al nivel de Fermi (ver Fig. 1.6). Por conservación de la energía, el hueco posee la misma energía, medida desde el nivel de Fermi, que el electrón incidente, es decir, es el estado reverso temporal de dicho electrón. En este proceso se produce la transferencia efectiva de una carga  $2e$  que se convierte en supercorriente en el electrodo superconductor. Este es un mecanismo esencial en la naturaleza ya que es la forma en la que una corriente disipativa en un metal normal se convierte en no disipativa en un superconductor.

Dos de los autores, Blonder y Tinkham [67], comprobaron experimentalmente que el modelo BTK describía cuantitativamente las curvas I-V del caso N-S. En concreto, estudiaron la corriente a través de point contacts de Cu-Nb. Las especiales características de los point contacts les permitió analizar la transición desde una unión túnel hasta un weak link. El notable acuerdo indicaba la importancia de la reflexión Andreev en la correcta descripción del transporte superconductor.

En el caso de una unión con dos electrodos superconductores las cosas se complican enormemente. En estos contactos existe la posibilidad de que ocurran reflexiones Andreev múltiples (MAR) <sup>10</sup>, que tendrían lugar de la siguiente forma (véase Fig.

<sup>8</sup>Habitualmente utilizaremos la nomenclatura N-N, N-S, S-S, etc, para referirnos a contactos o uniones metal normal-metal normal, metal normal-superconductor, superconductor-superconductor, etc.

<sup>9</sup>El parámetro  $Z$  está relacionado con la transmisión  $T$  a través de la barrera de potencial por la expresión  $T = 1/(1 + Z^2)$ . Así por ejemplo,  $Z = 0$  significa ausencia de barrera.

<sup>10</sup>MAR corresponde a Multiple Andreev Reflection.

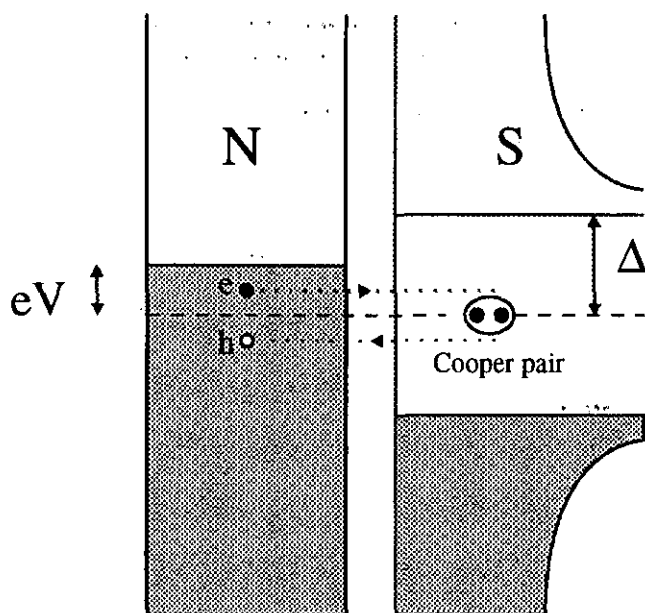


Figura 1.6: Representación esquemática de una reflexión Andreev. En este proceso un electrón se refleja en su correspondiente hueco creando un par de Cooper en el electrodo superconductor.

2.7 en el capítulo 2). Cuando un electrón <sup>11</sup> es reflejado como hueco, dicho hueco puede sufrir un proceso similar en el otro electrodo dando lugar así a un electrón reflejado. Este nuevo electrón puede sufrir a su vez una nueva reflexión y así sucesivamente. De esta forma, cuando un electrón cruza la barrera gana una energía igual al voltaje,  $eV$ , de vuelta el hueco hace lo propio. Así un proceso en el que las cuasipartículas atraviesan  $n$  veces la interfase, puede ser visto como un proceso en el que una cuasipartícula va ganando energía reflexión tras reflexión, hasta ganar finalmente una energía igual a  $neV$ . Este proceso múltiple se acaba cuando la cuasipartícula encuentra un estado vacío en un electrodo, lo que ocurre (a temperatura cero) cuando se da la condición mínima  $neV = 2\Delta$ . De este modo, a temperatura cero, cuando se tiene  $eV = 2\Delta/n$  un nuevo proceso múltiple de orden más bajo será posible, dando una nueva contribución a la corriente y explicando de manera natu-

<sup>11</sup> Estrictamente las excitaciones en un superconductor son combinación de electrón y hueco. Sin embargo, para aligerar el lenguaje hablaremos de electrones en lugar de cuasielectrones, y de huecos en lugar de cuasihuecos, dependiendo de cual sea la energía de la excitación correspondiente.

ral la estructura subarmónica. En el caso de un contacto asimétrico, la estructura subarmónica se explica mediante un argumento similar sin más que tener en cuenta la relación entre los gaps.

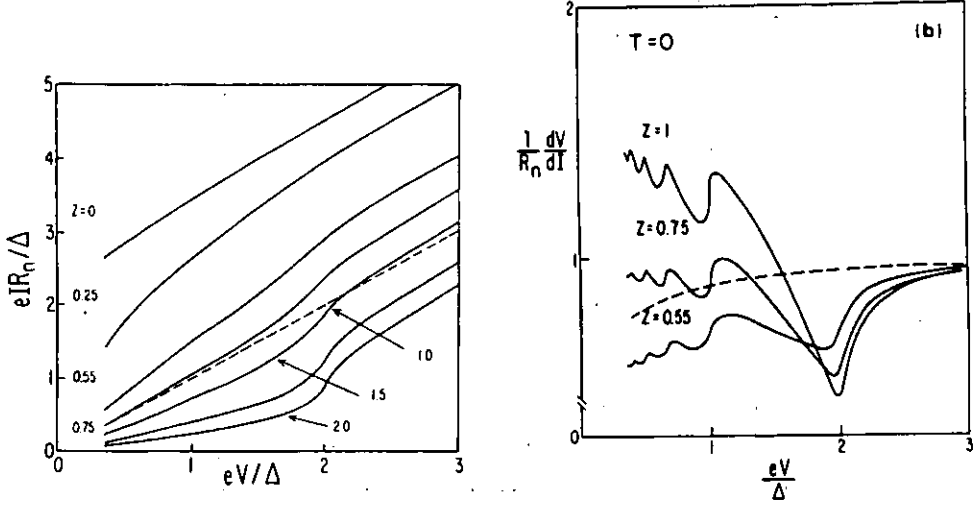


Figura 1.7: Predicciones del modelo OTBK [68]. Panel izquierdo: características I-V para diferentes transmisiones del contacto a temperatura cero. Panel derecho: resistencia diferencial para diversas transmisiones a temperatura cero.

El esquema seguido para el caso N-S es difícil de llevar a cabo para el caso S-N-S y tan sólo lo hicieron para el límite de transmisión perfecta a través del contacto [62]. En su lugar los autores propusieron un modelo semiclásico (modelo OTBK) basado en la ecuación de Boltzmann, que les permitía analizar las curvas I-V para cualquier transmisión [64]. En este modelo se determinan las funciones de distribución fuera del equilibrio para los electrones mediante condiciones de contorno en las interfases N-S, que están determinadas por los diversos procesos que tienen lugar en dichas interfases. De algún modo, en este modelo se considera la unión S-N-S como dos uniones N-S en serie. Así por ejemplo, la probabilidad de una reflexión Andreev múltiple viene dada por el producto de las probabilidades de los procesos elementales que la componen, despreciando las interferencias entre los diversos procesos. Como veremos en el capítulo 2 esta es probablemente la limitación de este modelo para describir uniones mesoscópicas.

En la figura 1.7 se muestran diversos resultados del modelo OTBK tanto para la corriente como para la resistencia en un contacto superconductor-superconductor. La estructura subarmónica es especialmente visible en la resistencia diferencial donde

se observa cierta estructura en voltajes  $eV_n = 2\Delta/n$  con  $n$  entero.

### Teoría de Arnold.

Arnold desarrolló a mediados de los ochenta una teoría para tratar uniones superconductoras para cualquier valor de la transmisión a través de la barrera aislante [69, 70, 71]. Su teoría está basada en técnicas de funciones de Green fuera del equilibrio. La idea que desarrolla es la de calcular las funciones de Green para los tres subsistemas, electrodos superconductores y barrera aislante, y posteriormente conectar estas funciones de Green mediante adecuadas condiciones de contorno en las interfases. Su teoría es adecuada para tratar diversas uniones como: N-I-S, S-I-S, etc.

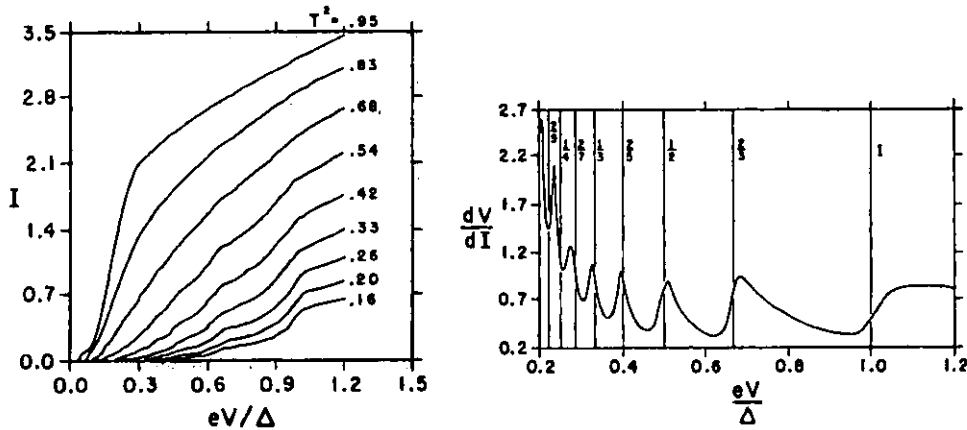


Figura 1.8: Corriente y resistencia en el modelo de Arnold. Panel izquierdo: características I-V para diversas transmisiones a temperatura cero. Panel derecho: resistencia diferencial para una transmisión de 0.42 [71].

Destacaremos aquí los resultados obtenidos para la corriente en una unión S-I-S. En la figura 1.8 (panel izquierdo) se muestra las curvas I-V para diversos valores de la transmisión de la barrera. En esta figura se puede apreciar la estructura subarmónica, que se observa más claramente en la figura 1.8 (panel derecho), donde se puede ver la conductancia frente al voltaje. Como destaca el propio autor, el origen físico de dicha estructura se debe a las reflexiones Andreev en acuerdo con el modelo KBT. Como vemos la diferencia esencial con este último modelo es que la estructura subarmónica es más pronunciada.

### 1.2.3 Superconductividad Mesoscópica

Con el avance de las técnicas de microfabricación, hoy en día es posible el diseño de sistemas de tamaño nanométrico. En estos sistemas, las dimensiones características son comparables a la longitud de Fermi ( $\lambda_F$ ) de los electrones, con lo cual es imprescindible una descripción puramente cuántica para sus propiedades de transporte. Un ejemplo de este tipo de sistemas es un gas de electrones bidimensional (2DEG) creado en las interfases entre metales y semiconductores [72]. En estos sistemas los electrones están confinados a moverse en un plano, donde la baja densidad electrónica implica una gran  $\lambda_F$  (típicamente 40 nm) que es comparable a las dimensiones de estas estructuras. Además, el camino libre medio puede ser muy grande ( $> 1 \mu m$ ).

Otro ejemplo de sistema nanométrico lo constituyen los contactos metálicos de tamaño atómico. Estos contactos se fabrican con el microscopio de efecto túnel (STM) [73] o con la técnica de las uniones de rotura mecánicamente controlada o *mechanical controllable breakjunctions* (MCB) [74]. La corriente en estos sistemas pasa a través de unos pocos átomos, de modo que el sistema tiene una anchura mínima comparable a la  $\lambda_F$ , que en los metales es del orden de la distancia interatómica. Un poco más adelante nos ocuparemos de estos contactos que jugarán un papel preponderante en esta tesis.

En estos sistemas nanométricos, la coherencia de fase del electrón se puede mantener sobre distancias de varias micras a bajas temperaturas ( $< 1$  K), es decir, distancias casi macroscópicas. La razón es que el scattering elástico con impurezas no destruye la coherencia de fase, lo cual puede provocar que la conductividad se modifique debido a fenómenos de interferencia. La física de estos sistemas es conocida como **mesoscópica** [5, 6, 7, 8, 9], para indicar que está involucrada una escala de longitudes a caballo entre el mundo microscópico y el macroscópico.

En estos sistemas se dan la mano el interés tecnológico con la investigación de los principios fundamentales de la mecánica cuántica (aquellos relacionados con el concepto de fase de la función de onda). De hecho, estos dispositivos de estado sólido se han convertido en sistemas ideales donde examinar dichos principios. En el estudio del transporte en el régimen cuántico uno se encuentra con diversas sorpresas asociadas con los fenómenos de interferencia antes mencionados. Así por ejemplo, la regla tradicional para conectar resistencias en serie y en paralelo puede no ser cierta en el régimen cuántico. También uno se encuentra con la posibilidad de que la resistencia no sea una cantidad local, en el sentido de que lo que es medido entre un par de puntos puede depender de cosas conectadas muy lejos.

En las dos últimas décadas los sistemas mesoscópicos han dado lugar a la aparición de un gran número de nuevos fenómenos que han ocupado el tiempo de buena parte de la comunidad de materia condensada. Por ejemplo, podemos citar el efecto Aharonov-Bohm, el efecto Hall cuántico, fluctuaciones universales de conductancia, cuantización de la conductancia, el bloqueo de Coulomb, etc (ver [72] y referencias

allí dentro). La combinación de la física mesoscópica con la superconductividad ha dado lugar a una nueva rama conocida como **superconductividad mesoscópica** [75, 76, 77, 78, 79], que es el marco en el que se sitúa la primera parte de esta tesis. El resto de esta sección está dedicada a pasar revista a algunos de los sistemas mesoscópicos superconductores más investigados en los últimos años y que constituyen el objeto de estudio de esta tesis.

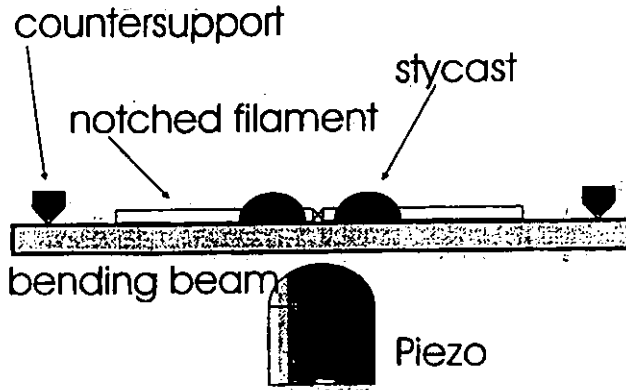


Figura 1.9: Representación esquemática del montaje experimental para construir una breakjunction. Un hilo metálico (notched filament) se monta sobre un sustrato flexible (bending beam) que se dobla de forma controlada gracias a un piezo [80].

Comenzaremos mencionando los contactos atómicos conocidos como uniones de rotura controlada mecánicamente o *mechanically controllable breakjunctions* (MCB). Estos contactos inicialmente diseñados por Moreland *et al.* [81] y perfeccionados por Muller *et al.* [74] se forman de la siguiente manera. Como se muestra en la figura 1.9, un hilo metálico se pega en un sustrato y se rompe doblando de forma controlada dicho sustrato. Rompiendo el hilo a bajas temperaturas y con alto vacío se garantizan dos superficies atómicas limpias. La distancia entre las superficies se controla con un piezoeléctrico. Este sistema tiene una gran estabilidad (mejor que  $10^{-13}$  m), lo que permite formar contactos de tan sólo unos pocos átomos (incluso se cree que tan sólo de un átomo [82]). La gran ventaja de estos sistemas es que uno puede variar el contacto desde el régimen de túnel, con resistencias de  $R_N \gg h/2e^2 \sim 12.9$  k $\Omega$ , hasta formar un weak link de unos pocos ohmios. De este modo, se convierten en un sistema ideal para estudiar el transporte en los diversos regímenes.

En los últimos años esta técnica ha permitido el estudio detallado de diversos fenómenos de transporte. Así por ejemplo, en estos sistemas se ha observado un

fenómeno similar a la cuantización de la conductancia en los semiconductores, y además la cuantización de la corriente crítica superconductor [83, 84]. Por otra parte, gracias al control de las características del contacto se ha podido estudiar la evolución de la supercorriente o las características I-V desde túnel hasta contacto. Como ejemplo mostraremos aquí la estructura subarmónica, que aparece claramente en estos contactos [74, 85, 86]. En la figura 1.10 mostramos las curvas I-V y la conductancia para una MCB de Nb para dos resistencias distintas según la Ref. [74]. Se puede observar claramente la estructura subarmónica incluso en la propia corriente.

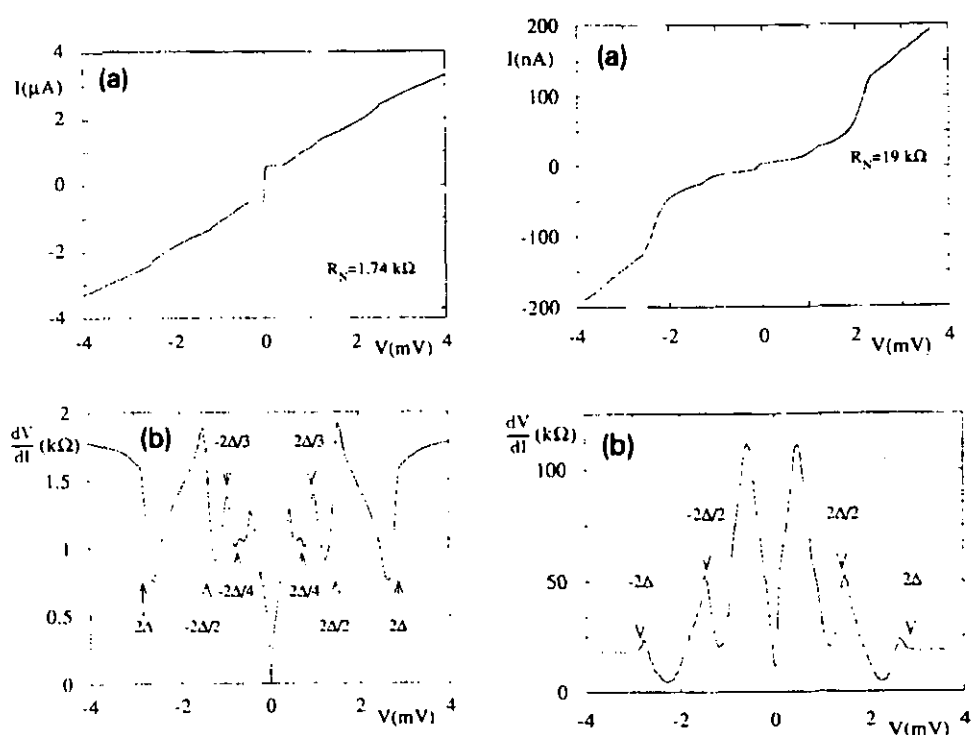


Figura 1.10: Curva I-V (a) y conductancia diferencial (b) para un contacto superconductor de Nb de 1.74 kΩ (panel izquierdo) y 19 kΩ (panel derecho). Nótese en ambos casos la clara estructura subarmónica [74].

Otro modo de formar contactos metálicos de tamaño atómico lo proporciona el archiconocido microscopio de efecto túnel (STM) [73]. Esta técnica que se remonta a comienzos de los años ochenta, ha proporcionado gran información sobre las propiedades electrónicas de muchos materiales superconductores. Así por ejemplo, se han



usado uniones planas, point contacts y otras geometrías para determinar la densidad de estados de un superconductor, así como su espectro de fonones [22]. El microscopio de efecto túnel comparte con las MCBs todas las ventajas mencionadas, a las que hay que sumar la posibilidad de movimiento lateral. Gracias a este movimiento se puede caracterizar muy bien la barrera entre los electrodos, lo que proporciona un mejor conocimiento de los contactos. Al igual que en las MCBs, aquí se puede variar la unión desde túnel hasta contacto [87, 88], pudiendo tomar toda una familia de curvas para todo rango de resistencias como se muestra en la figura 1.11.

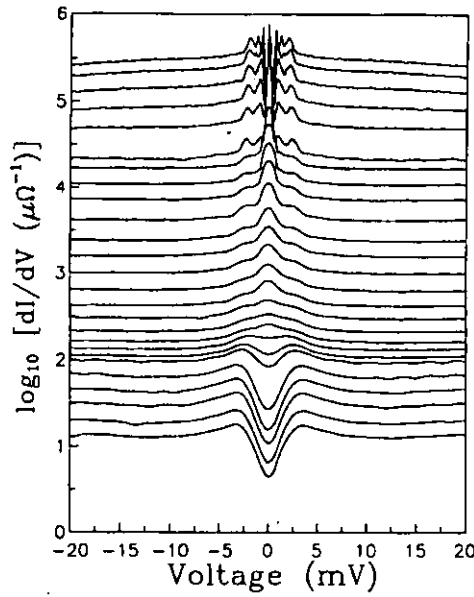


Figura 1.11: Conductancia diferencial en un contacto superconductor Pb-Pb creado con el STM [88]. La resistencia varía desde el régimen túnel hasta el régimen de contacto donde la estructura subarmónica se hace visible.

El hecho de que estos contactos metálicos, fabricados con el STM o con la técnica de las MCBs, estén formados por tan sólo unos pocos átomos, hace que la corriente esté dominada por unos pocos canales de conducción, lo que los convierte en ideales para hacer la comparación con la teoría. En esta tesis mostraremos una comparación exhaustiva entre nuestros resultados teóricos y los resultados experimentales obtenidos con este tipo de contactos atómicos.

Los primeros point contacts cuánticos surgieron en el contexto de los gases de electrones bidimensionales (2DEG) generados en las interfases entre metales y semiconductores. En estos sistemas se observó por primera vez el fenómeno de la

cuantización de la conductancia [89, 90]. En principio la dificultad para fabricar un SQPC con un 2DEG reside en incorporar los electrodos superconductores. Esta dificultad ha sido superada recientemente por Takayanagi *et al.* [91]. Estos autores diseñaron un point contact superconductor-2DEG-superconductor como el que se muestra en la figura 1.12. Además, incorporaron una “puerta” (split gate) cuya anchura  $L_W$  se puede controlar con un voltaje de puerta (gate voltage). De este modo, pueden controlar el número de canales que conducen a través de 2DEG. Gracias a este ingenioso diseño pudieron observar la cuantización de la corriente crítica tal y como se muestra en la figura 1.12 (panel derecho).

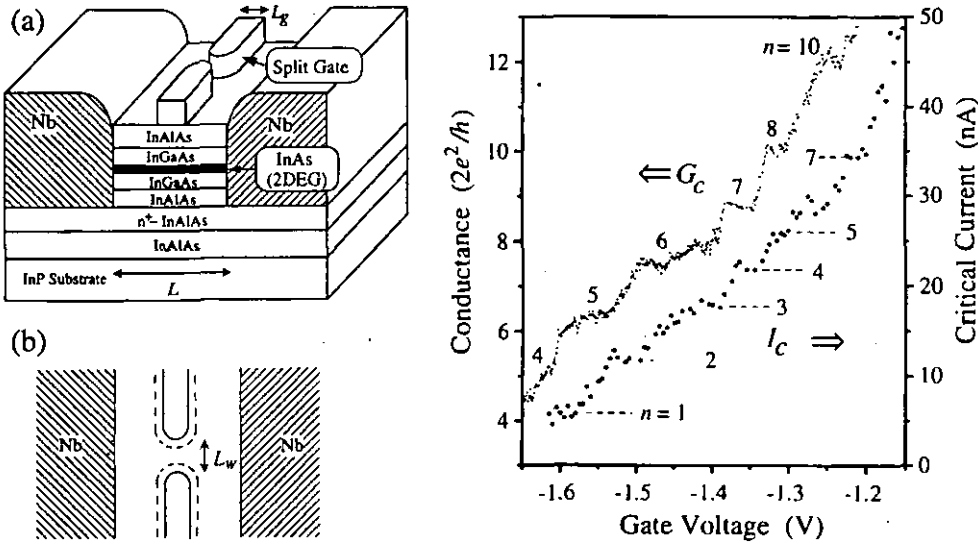


Figura 1.12: Contactos puntuales superconductores creados con un 2DEG [91]. Izquierda: (a) sección transversal del SQPC. (b) Vista desde arriba del contacto. Un voltaje aplicado genera una *puerta* definiendo una constricción en el 2DEG. Derecha: corriente crítica  $I_C$  y conductancia normal  $G_C$  de la unión como función del voltaje de puerta  $V_g$ .

Por último mencionaremos un sistema que no responde al perfil típico de sistema mesoscópico, pero que ha recobrado interés: las uniones túnel. Estas uniones en su versión moderna, casi siempre haciendo uso de la tecnología del Nb, podrían servir como detectores de rayos X [92, 93, 94]. En estas uniones túnel aparece una clara estructura subarmónica (ver por ejemplo Ref. [94]). Típicamente la estructura subarmónica está superpuesta a un exceso de corriente dentro del gap bastante notable, teniendo en cuenta que se trata de una unión túnel. La explicación es que

la barrera aislante no es perfecta sino que contiene micropuentes que provocan el exceso de corriente [94].

En los últimos años se ha avanzado enormemente en la comprensión de las propiedades de transporte de los sistemas nanométricos que involucran elementos superconductores. Desde el punto de vista teórico dos han sido los enfoques principales. Por una lado, el formalismo de scattering [95] nos ha proporcionado una visión muy intuitiva del transporte superconductor en estos sistemas [96, 97, 98, 75, 99]. También destaca poderosamente la llamada *teoría de la superconductividad fuera del equilibrio* [100, 101, 102, 103, 79]. Esta teoría, basada en técnicas de funciones de Green semiclásicas, está especialmente bien adaptada para tratar sistemas donde el scattering elástico con impurezas es esencial. Además, proporciona un marco adecuado para tratar otros tipos de interacciones como la electrón-fonón, procesos de spin-flip, etc. Hoy en día se cree que dicha teoría explica todos los experimentos de efecto de proximidad en estructuras N-S (ver Ref. [104]). De hecho, ha alcanzado tal grado de refinamiento que incluso ya existe una teoría de circuitos [105], consistente en unas sencillas reglas, al estilo de las reglas de Kirchhoff, que permite en principio resolver todo tipo de circuito N-S.

### 1.3 Objetivo de la parte I

A pesar de los notables y numerosos éxitos del formalismo de scattering y de la teoría de la superconductividad fuera del equilibrio, al comienzo de esta tesis estaba bastante claro que aún había situaciones muy elementales para las cuales no existía una descripción satisfactoria. Nos estamos refiriendo al caso de contactos de dos superconductores con un voltaje finito aplicado. Si bien, las teorías existentes parecían contener parte de la física que rige el transporte en uniones superconductoras, no estaba claro que pudieran describir cuantitativamente ni siquiera las situaciones más sencillas. Al inicio de esta tesis (año 1994) aún continuaba la discusión acerca de cuál de las diferentes teorías existentes: multiparticle tunneling, autoacoplamiento Josephson y reflexiones múltiples Andreev, daba una descripción más adecuada [92, 106, 93, 94, 87]. Al analizar los experimentos de las referencias anteriores quedaba claro que ninguna teoría daba una explicación enteramente satisfactoria en las diversas situaciones.

Historicamente ha sido muy difícil hacer una comparación cuantitativa entre experimento y teoría. La razón ha sido que en los experimentos tradicionales, con uniones túnel planas, existe una gran incertidumbre acerca de los parámetros cruciales de la unión como el grosor, área de contacto, transmisión, composición y dimensionalidad de la barrera aislante. Sin embargo, con las modernas técnicas de microfabricación que han dado lugar a sistemas como el STM, los 2DEG y las MCBs, estos problemas han desaparecido en gran medida. Así pues, nuestro objeti-

vo al comienzo de la tesis era *desarrollar una teoría que describa cuantitativamente el transporte dc y ac en contactos superconductores*. Los siguientes párrafos están dedicados a concretar este objetivo.

Como ha quedado bastante claro en el repaso histórico, la descripción del transporte en contactos S-S es muy compleja, incluso en las situaciones más elementales. Así pues, nos centraremos en la descripción de contactos *cortos* conocidos como contactos puntuales superconductores o *superconducting quantum point contacts* (SQPC). A continuación explicaremos lo que se entiende por un SQPC y, para terminar el capítulo, mencionaremos los sistemas experimentales que encajan en el perfil de estos contactos.

Por un SQPC entendemos un contacto superconductor como el que se muestra en la figura 1.13. En él la constricción que une ambos electrodos tiene una longitud  $L_C$  mucho menor que la longitud de coherencia superconductora  $\xi$  de los electrodos. Como comentaremos en el capítulo 2 esto nos permite hacer algunas hipótesis simplificadoras que hacen el problema más accesible. Además, en un SQPC la anchura de la constricción  $W_C$  es del orden de la longitud de Fermi  $\lambda_F$  de los electrones del sistema, con lo cual la unión tan sólo sustenta unos pocos canales de conducción <sup>12</sup>.

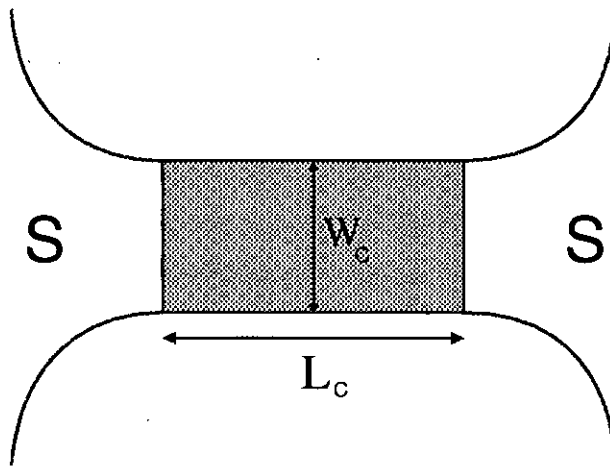


Figura 1.13: Representación esquemática de un SPQC.

Dentro de la definición de un SQPC se engloban los distintos sistemas experi-

<sup>12</sup>Esta suposición no es fundamental, y nosotros desarrollaremos la teoría para un número arbitrario de canales, pero está claro que la comparación experimental será más sencilla si se da esta condición.

mentales que describimos al final de la sección anterior, en especial, los contactos atómicos y los contactos puntuales S-2DEG-S. Así por ejemplo, en los contactos metálicos, creados con el STM o con la técnica de las MCBs, la anchura del sistema en su parte más estrecha es del orden de unos pocos átomos, es decir, comparable a  $\lambda_F$  de los metales. Por otra parte, la longitud de coherencia superconductora ( $\xi \sim 10^2 - 10^3 \text{ nm}$ ) es muy superior a la longitud del cuello del contacto.

Como vemos dentro del perfil de un SQPC encajan muchos sistemas de indudable interés. Finalmente, concluiremos este capítulo recordando el objetivo propuesto para esta primera parte de la tesis:

Desarrollar una teoría que describa cuantitativamente el transporte dc y ac en un SQPC.



## Capítulo 2

# Transporte en un contacto puntual superconductor

### 2.1 Introducción

Tradicionalmente el estudio del transporte cuántico en dispositivos microelectrónicos ha sido abordado con tres técnicas diferentes: una está basada en el formalismo de scattering, introducido por Landauer [95] y generalizado por Büttiker [107], en el cual las propiedades de transporte se expresan en términos de la matriz de scattering del sistema <sup>1</sup>. En este enfoque el problema de transporte se convierte en un problema de scattering donde uno reemplaza el dispositivo por una estructura de scattering adecuada. La extensión de este formalismo al caso superconductor lo constituye el ya mencionado modelo KBT [62].

Otra técnica ampliamente utilizada es la de las funciones de Green semiclásicas [100, 101, 102, 103, 79]. El problema aquí es determinar las funciones de Green de los electrodos aislados y finalmente conectarlas en las interfases mediante adecuadas condiciones de contorno. Como explicábamos en el capítulo anterior, este punto de vista ha producido grandes resultados sobre todo en el contexto de los sistemas N-S.

Por último, un tercer punto de vista ligeramente diferente consiste en tomar como punto de partida un hamiltoniano microscópico. En general, llamaremos *formalismo hamiltoniano* al usado por todas aquellas teorías que tomen este punto de partida. En realidad, este es el punto de vista más antiguo de todos y se remonta al trabajo de Bardeen, quien introdujo el hamiltoniano de transferencia <sup>2</sup> para describir una unión túnel [11]. Buena parte de los cálculos basados en este hamiltoniano de transferencia se han restringido al orden más bajo en el acoplamiento, como en el caso del

---

<sup>1</sup>Como referencias generales sobre el formalismo de scattering recomendamos los textos [7, 9].

<sup>2</sup>También conocido como hamiltoniano túnel.

cálculo de la corriente Josephson en una unión S-I-S [18, 19]. Procesos de orden más alto fueron contemplados por Schrieffer and Wilkins [34] en su *multiparticle tunneling theory*, como una posible explicación de la estructura subarmónica en uniones túnel superconductoras. Las contribuciones de estos procesos múltiples resultaron ser divergentes en ciertos voltajes, lo que condujo a la creencia de que el enfoque hamiltoniano es patológico excepto para describir los procesos de orden más bajo.

Nosotros recuperaremos este último punto de vista y mostraremos la equivalencia entre los formalismos de scattering y hamiltoniano, que en un principio parecen muy diferentes. Como veremos más adelante la inclusión de los procesos hasta orden infinito elimina las patologías antes mencionadas. Por otra parte, el enfoque hamiltoniano en combinación con técnicas de funciones de Green fuera del equilibrio presenta ciertas ventajas. Por ejemplo, dicho enfoque se puede generalizar a situaciones donde la autoconsistencia del parámetro de orden es necesaria [108, 109]. Además, la formulación en términos de funciones de Green es especialmente adecuada para tratar situaciones donde la correlación debido a la interacción electrón-electrón es esencial [110]. Por su parte, frente a técnicas usuales de funciones de Green semiclásicas presenta la ventaja de que al describir el sistema con un hamiltoniano, uno no tiene que preocuparse de las condiciones de contorno, que es la dificultad principal de esta técnica. Por supuesto, no todo son ventajas. Muchos pueden pensar que el formalismo de scattering es más transparente desde el punto de vista físico, frente a la aparente complejidad de las funciones de Green. Por otro lado, es indudable que las técnicas de funciones de Green semiclásicas están mejor adaptadas para tratar algunas situaciones como los sistemas con desorden.

Este capítulo, basado en nuestros trabajos [111, 112], está organizado de la forma siguiente. En la sección 2.2 comenzaremos describiendo nuestro modelo para estudiar las propiedades de transporte de un SQPC de un único canal, así como el método empleado para resolver dicho modelo. En la sección 2.3 analizaremos los casos de uniones N-N y N-S para mostrar en detalle la equivalencia con el formalismo de scattering. La sección 2.4 está dedicada al estudio detallado de los contactos S-S, haciendo especial hincapié en los resultados novedosos que proporciona nuestro modelo. En la sección 2.5 se muestra una comparación exhaustiva entre diversos experimentos realizados en contactos atómicos y los resultados de nuestra teoría. En la sección 2.6 resumiremos las principales conclusiones de este capítulo y pospondremos algunos comentarios sobre el futuro y problemas abiertos hasta el final de la primera parte.

## 2.2 Formalismo hamiltoniano para un SQPC

Para la descripción general de un sistema superconductor tomaremos como punto de partida un hamiltoniano en el gran canónico con una interacción electrón-electrón



atractiva tipo delta ( $U > 0$ ), que escrito en segunda cuantización tiene la forma

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \hat{H}_0 + \hat{H}_{int} \\ \hat{H}_0 &= \int d\vec{r} \sum_{\sigma} \hat{\Psi}_{\sigma}^{\dagger}(\vec{r}) H_0 \hat{\Psi}_{\sigma}(\vec{r}) \\ \hat{H}_{int} &= -\frac{1}{2} \int d\vec{r} \sum_{\sigma, \sigma'} U(\vec{r}) \hat{\Psi}_{\sigma}^{\dagger}(\vec{r}) \hat{\Psi}_{\sigma'}^{\dagger}(\vec{r}) \hat{\Psi}_{\sigma'}(\vec{r}) \hat{\Psi}_{\sigma}(\vec{r}),\end{aligned}\quad (2.1)$$

donde  $H_0$  es el hamiltoniano single-particle dado por  $H_0 = (1/2m) (\vec{p} - (e/c)\vec{A})^2 + V_0(\vec{r}) - \mu(\vec{r})$ . En esta expresión  $\vec{A}$  es el potencial vector asociado al correspondiente campo magnético,  $V_0(\vec{r})$  es un potencial externo arbitrario que puede simular desde un potencial electrostático hasta el efecto de las impurezas, y finalmente,  $\mu$  es el potencial químico del sistema.

Dentro de la aproximación BCS el hamiltoniano (2.1) se trata en campo medio o aproximación Hartree-Fock generalizada [113, 66, 114]. Esto equivale a aproximar el término de cuatro operadores en  $\hat{H}_{int}$ , siguiendo el teorema de Wick, por sumas de productos en los que se reemplazan dos operadores por su valor esperado. Esto nos lleva hasta el hamiltoniano efectivo [66]<sup>3</sup>

$$\hat{H} = \int d\vec{r} \left\{ \hat{\Psi}_{\sigma}^{\dagger}(\vec{r}) H'_0 \hat{\Psi}_{\sigma}(\vec{r}) + \Delta^*(\vec{r}) \hat{\Psi}_{\downarrow}^{\dagger}(\vec{r}) \hat{\Psi}_{\uparrow}^{\dagger}(\vec{r}) + \Delta(\vec{r}) \hat{\Psi}_{\uparrow}(\vec{r}) \hat{\Psi}_{\downarrow}(\vec{r}) \right\}, \quad (2.2)$$

donde  $H'_0(\vec{r}) = H_0(\vec{r}) + V(\vec{r})$ , donde el potencial Hartree  $V(\vec{r})$ , que simplemente renormaliza el espectro single-particle, viene dado por  $V(\vec{r}) = -U(\vec{r}) \langle \hat{\Psi}_{\uparrow}^{\dagger}(\vec{r}) \hat{\Psi}_{\uparrow}(\vec{r}) \rangle$ . Por su parte, el parámetro de orden  $\Delta(\vec{r})$  viene dado por  $\Delta(\vec{r}) = -U(\vec{r}) \langle \hat{\Psi}_{\downarrow}^{\dagger}(\vec{r}) \hat{\Psi}_{\uparrow}^{\dagger}(\vec{r}) \rangle$ .

Como es bien conocido, una forma de abordar la solución de este hamiltoniano efectivo es la diagonalización mediante una transformación de Bogoliobuv [115]. Los nuevos operadores fermiónicos que describen las cuasipartículas son una combinación de los operadores de creación y destrucción electrónicos iniciales. Las ecuaciones que describen la dinámica de las funciones de onda de dos componentes de las nuevas cuasipartículas son las llamadas ecuaciones de Bogoliubov-de Gennes (BdeG), que tienen la forma de la ecuación de Schrödinger en el espacio de electrones y huecos:

$$\begin{pmatrix} H'_0(\vec{r}) & \Delta(\vec{r}) \\ \Delta^*(\vec{r}) & -H'_0(\vec{r}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} = i\hbar \frac{d}{dt} \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix}. \quad (2.3)$$

<sup>3</sup>Nótese que hemos considerado que valores esperados como  $\langle \hat{\Psi}_{\uparrow}^{\dagger} \hat{\Psi}_{\downarrow} \rangle = 0$ , ya que no vamos a considerar situaciones magnéticas. Además, sólo consideramos apareamientos tipo *s* para el parámetro de orden, de acuerdo con nuestro objetivo de analizar los superconductores tradicionales.

Este es un esquema especialmente útil en el caso de un sistema homogéneo en ausencia de impurezas, en cuyo caso las funciones de onda de las cuasipartículas son simplemente ondas planas. Sin embargo, en situaciones más complicadas, donde por ejemplo el parámetro de orden varíe espacialmente, la resolución de las ecuaciones de BdeG es impracticable. En estos casos es más conveniente el uso de funciones de Green, que es el enfoque que nosotros adoptaremos. Además, en lugar de trabajar en una representación de espacio real, nos parece que el uso de una base local posee ciertas ventajas, como iremos viendo. Por ello, lo primero que haremos será transformar el hamiltoniano (2.2) a una representación de sitios. El cambio de base vendrá dado por la relación de los operadores en ambas bases:

$$\hat{\Psi}_\sigma(\vec{r}) = \sum_i \phi_i(\vec{r}) \hat{c}_{i\sigma}, \quad (2.4)$$

donde  $\{\phi_i(\vec{r})\}$  es una base localizada ortonormal, como por ejemplo una base de orbitales atómicos <sup>4</sup>, cuyas funciones de onda están centradas en los diversos sitios del sistema. Por su parte,  $\hat{c}_{i\sigma}$  es el operador de destrucción en el sitio  $i$ . En esta nueva base el hamiltoniano efectivo en ausencia de campo magnético adopta la forma

$$\hat{H} = \sum_{i,\sigma} (\epsilon_i - \mu_i) \hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{i\sigma} + \sum_{i \neq j, \sigma} t_{ij} \hat{c}_i^\dagger \hat{c}_j + \sum_i (\Delta_i^* \hat{c}_{i\downarrow}^\dagger \hat{c}_{i\uparrow}^\dagger + \Delta_i \hat{c}_{i\uparrow} \hat{c}_{i\downarrow}), \quad (2.5)$$

donde  $i, j$  corren sobre los sitios usados para representar el sistema <sup>5</sup>. Los diversos parámetros del hamiltoniano son: las energías en cada sitio  $\epsilon_i$ , el potencial químico  $\mu_i$  en cada sitio, los hoppings  $t_{ij}$  que acoplan unos sitios con otros y el parámetro de orden complejo en cada sitio  $\Delta_i$ . Escogiendo apropiadamente los diferentes parámetros uno puede modelizar un contacto superconductor con geometría arbitraria. En general, se debe complementar el hamiltoniano anterior con la condición de autoconsistencia para el parámetro de orden en cada sitio

$$\Delta_i = -U_i \langle \hat{c}_{i\downarrow}^\dagger \hat{c}_{i\uparrow}^\dagger \rangle, \quad (2.6)$$

donde  $U_i$  es la interacción electrón-electrón atractiva en cada sitio.

En trabajos previos de nuestro grupo se ha utilizado este enfoque, basado en una representación de sitios, para describir las propiedades electrónicas y de transporte de contactos superconductores [108, 109]. Esta representación puede ser vista como una descripción tight-binding de los estados electrónicos o simplemente como una discretización de las ecuaciones BdeG. El primer caso sería más adecuado para describir sistemas como un contacto atómico (Fig. 2.1(a)), mientras que el

<sup>4</sup>En la segunda parte de la tesis utilizaremos una base de orbitales atómicos para describir el transporte en nanocontactos metálicos.

<sup>5</sup>Normalmente supondremos que sólo hay un orbital por sitio.

segundo podría usarse para representar una constricción involucrando un 2DEG en heteroestructuras semiconductoras (Fig.2.1(b)).

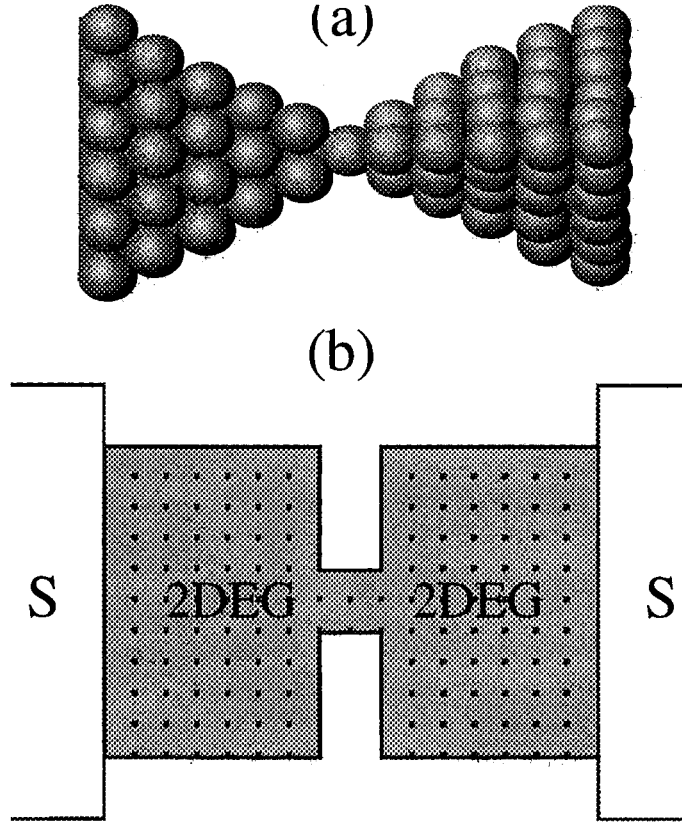


Figura 2.1: Representación esquemática de dos tipos de SQPC: (a) contacto atómico y (b) gas de electrones bidimensional.

En las referencias [108, 109] se analiza el efecto Josephson dc para el caso de una constricción de longitud arbitraria. La descripción autoconsistente llevada a cabo en estos trabajos es muy difícil de generalizar al caso de una diferencia de potencial finita entre los electrodos. De este modo, y como dijimos al final del capítulo anterior, nos restringiremos al estudio de un SQPC. Recordemos que estos contactos consisten en dos electrodos masivos (de dos o tres dimensiones) conectados por una constricción estrecha (ver Fig. 1.13). La longitud de la constricción,  $L_C$ , es mucho más pequeña que la longitud de coherencia superconductora,  $\xi$ , y su anchura,  $W_C$ , puede ser comparable a la longitud de onda de Fermi,  $\lambda_F$ . Como comentábamos

en el capítulo anterior hay muchos sistemas experimentales que responden a la descripción de un contacto puntual. Entre ellos destacan los contactos atómicos como las break-junctions (MCB) [85, 86] o el STM [87, 88] y los split-gate S-2DEG-S de Takayanagi [91]. Estas dos situaciones están representadas esquemáticamente en la figura 2.1.

En el caso de un contacto corto ( $L_C \ll \xi$ ), como es el caso de un SQPC, es irrelevante la forma detallada del parámetro de orden y del potencial electrostático en el interior de la constricción, permitiéndonos representarlos por simples funciones escalón. La validez de esta hipótesis ha sido discutida en detalle por diversos autores [55, 108, 109] y su justificación se explica de la siguiente forma:

1. Es evidente que variaciones del parámetro de orden en una escala inferior a la longitud de coherencia no afectan a la dinámica de las cuasipartículas. Así pues, como el parámetro de orden cambia en una escala  $\sim \xi$ , en el caso de un contacto corto ( $L_C \ll \xi$ ) su perfil detallado es irrelevante. De hecho, en este caso es incluso irrelevante si la constricción está hecha de un metal normal o de un superconductor. A este caso corresponden en especial los contactos atómicos.
2. Alternativamente, la hipótesis de una función escalón funciona si la resistencia de la unión es mucho mayor que la resistencia de los electrodos superconductores. Esta condición ha sido formulada de forma precisa por Kupriyanov *et al.* [116]. Una unión superconductor-semiconductor-superconductor típicamente pertenece a este segundo caso.

Con la hipótesis anterior y al no tener que determinar el perfil exacto de los potenciales, el problema se simplifica mucho. Aún así, para analizar el caso de un contacto con un voltaje finito es conveniente simplificar las cosas al máximo, en busca de un modelo mínimo que contenga los ingredientes necesarios para describir la física de estos contactos. Con esta idea en mente, comenzaremos por analizar el caso de un contacto de un único canal o modo de conducción. Más adelante en la sección 2.5 indicaremos cómo se generalizan los diversos resultados al caso de un número arbitrario de canales. Un modelo de un único canal se contruye de forma muy sencilla dentro del enfoque representado por el hamiltoniano (2.5), basta con conectar exclusivamente los dos últimos sitios de cada electrodo (situación que se representa esquemáticamente en la figura 2.2). De este modo, tomando el parámetro de orden complejo y los potenciales como constantes en los electrodos de la izquierda y derecha [denotados por  $(\Delta_L, \mu_L)$  y  $(\Delta_R, \mu_R)$  respectivamente], el caso de un único canal cuántico conectando ambos electrodos puede ser descrito por el siguiente hamiltoniano

$$\hat{H} = \hat{H}_L + \hat{H}_R + \sum_{\sigma} (tc_{L\sigma}^{\dagger}c_{R\sigma} + t^*c_{R\sigma}^{\dagger}c_{L\sigma}) - \mu_L\hat{N}_L - \mu_R\hat{N}_R, \quad (2.7)$$

donde  $\hat{H}_L$  y  $\hat{H}_R$  son los hamiltonianos BCS, escritos en una base local, que describen los electrodos desacoplados. El tercer término, término de acoplamiento, describe el proceso de transferencia entre los dos últimos sitios de ambos electrodos, sitios denotados por  $L$  y  $R$  respectivamente. Es importante destacar que, aunque este hamiltoniano modelo es muy simple (formalmente equivalente al hamiltoniano túnel), contiene la física relevante de un SQPC que depende esencialmente del coeficiente de transmisión normal. En nuestro modelo esta transmisión puede variarse entre cero y uno en función del parámetro de acoplamiento  $t$ . Esto será discutido más adelante.

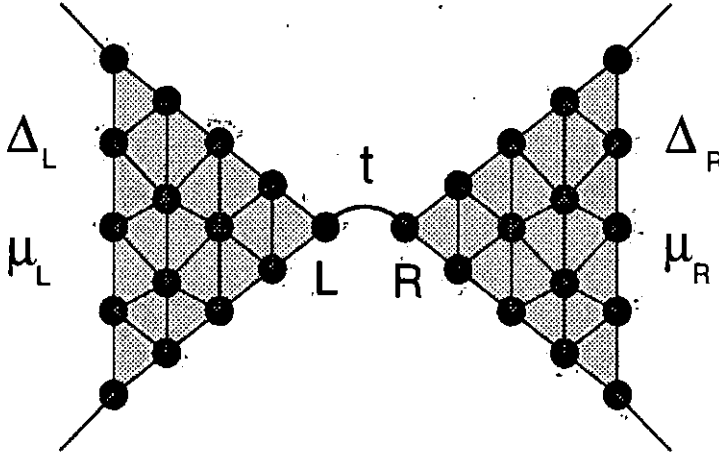


Figura 2.2: Representación de un contacto superconductor con un sólo canal de conducción descrito en una representación de sitios.

Para el caso de un contacto simétrico en presencia de un voltaje aplicado constante <sup>6</sup>  $eV = \mu_L - \mu_R$  es conveniente hacer una transformación gauge [117] por medio de la cual el hamiltoniano (2.7) adopta la siguiente forma dependiente del tiempo <sup>7</sup>

<sup>6</sup>Para que se pueda controlar el voltaje en el sistema, y en particular que sea constante, es necesario que la impedancia de la unión (del orden de  $h/e^2$ ) sea mucho mayor que la impedancia característica del circuito externo. Esta es una condición que se da experimentalmente a no ser que el voltaje en la unión superconductora sea muy pequeño ( $eV \ll \Delta$ ).

<sup>7</sup>Denotaremos el tiempo por  $\tau$  para que no se confunda con el hopping  $t$ .

$$\hat{H}(\tau) = \hat{H}_L + \hat{H}_R + \sum_{\sigma} \left( t e^{i\phi(\tau)/2} c_{L\sigma}^{\dagger} c_{R\sigma} + t^* e^{-i\phi(\tau)/2} c_{R\sigma}^{\dagger} c_{L\sigma} \right), \quad (2.8)$$

donde la fase superconductora viene dada por la relación de Josephson  $\phi(\tau) = \phi_0 + 2eV\tau/\hbar$  y aparece como un simple factor de fase en el hopping.

Dentro de este modelo, la corriente total a través del contacto evaluada entre ambos electrodos viene dada por

$$I(\tau) = \frac{ie}{\hbar} \sum_{\sigma} (t \langle c_{L\sigma}^{\dagger}(\tau) c_{R\sigma}(\tau) \rangle - t^* \langle c_{R\sigma}^{\dagger}(\tau) c_{L\sigma}(\tau) \rangle), \quad (2.9)$$

donde, dependiendo de la elección de gauge,  $t$  puede contener una fase dependiente del tiempo como en la ecuación (2.8). Nuestro problema pues, consiste en determinar los valores esperados que aparecen en la expresión de la corriente. Estos promedios son sobre estados fuera del equilibrio cuya dinámica es controlada por el hamiltoniano (2.8). Para la determinación de este tipo de promedios es especialmente útil el uso del formalismo de Keldysh [118] que describimos en detalle en el apéndice A. Además, para la descripción del estado superconductor es adecuado introducir la representación spinorial de Nambu [119], donde los operadores de campo en la base de sitios se definen como

$$\hat{\psi}_i = \begin{pmatrix} c_{i\uparrow} \\ c_{i\downarrow} \end{pmatrix}, \quad \hat{\psi}_i^{\dagger} = \begin{pmatrix} c_{i\uparrow}^{\dagger} & c_{i\downarrow}^{\dagger} \end{pmatrix}. \quad (2.10)$$

Las diferentes funciones de correlación que aparecen en el formalismo de Keldysh adoptan la siguiente forma

$$\hat{G}_{i,j}^{\alpha,\beta}(t_{\alpha}, t'_{\beta}) = -i \langle \hat{T}_c [\hat{\psi}_i(t_{\alpha}) \hat{\psi}_j^{\dagger}(t'_{\beta})] \rangle, \quad (2.11)$$

donde  $\hat{T}_c$  es el operador de ordenación temporal a lo largo del contorno de tiempos de Keldysh. Los índices  $\alpha$  y  $\beta$  indican la rama en dicho contorno ( $\alpha, \beta = \pm$ ) (ver Apéndice A). Por su parte,  $i, j$  indican los sitios. Así por ejemplo, las funciones de Green  $\hat{G}_{i,j}^{+, -}$ , que nos dan información acerca de la función de distribución fuera del equilibrio, están dadas por matrices  $(2 \times 2)$

$$\hat{G}_{i,j}^{+-}(\tau, \tau') = i \begin{pmatrix} \langle c_{j\uparrow}^{\dagger}(\tau') c_{i\uparrow}(\tau) \rangle & \langle c_{j\downarrow}(\tau') c_{i\uparrow}(\tau) \rangle \\ \langle c_{j\uparrow}^{\dagger}(\tau') c_{i\downarrow}^{\dagger}(\tau) \rangle & \langle c_{j\downarrow}(\tau') c_{i\downarrow}^{\dagger}(\tau) \rangle \end{pmatrix}. \quad (2.12)$$

En términos de estas funciones de Green, la corriente se puede expresar como

$$I(\tau) = \frac{e}{\hbar} \text{Tr} \left[ \hat{\sigma}_z \left( \hat{t} \hat{G}_{RL}^{+-}(\tau, \tau) - \hat{t}^{\dagger} \hat{G}_{LR}^{+-}(\tau, \tau) \right) \right], \quad (2.13)$$

donde  $\hat{\sigma}_z$  es la correspondiente matriz de Pauli,  $\text{Tr}$  denota la traza en el espacio Nambu y  $t$  es el hopping que en dicha representación matricial se escribe como

$$\hat{t} = \begin{pmatrix} t & 0 \\ 0 & -t^* \end{pmatrix}. \quad (2.14)$$

En ausencia de campo magnético o de magnetismo en general, la simetría de spin nos permite simplificar la expresión de la corriente y trabajar sólo en el espacio de electrones:

$$I(\tau) = \frac{2e}{\hbar} \left[ \hat{t} \hat{G}_{RL}^{+-}(\tau, \tau) - \hat{t}^* \hat{G}_{LR}^{+-}(\tau, \tau) \right]_{11}, \quad (2.15)$$

donde (1,1) indica el correspondiente elemento en la representación Nambu.

Ahora el problema consiste en la determinación de estas funciones de Green. Las calcularemos dentro del esquema perturbativo del formalismo de Keldysh tomando el término que acopla los electrodos en el hamiltoniano (2.8) como perturbación. Las funciones de Green sin perturbar corresponden a los electrodos desacoplados en equilibrio, cada uno con su correspondiente potencial químico. Para un contacto simétrico, despreciando efectos de banda finita, las funciones retardada y avanzada de los últimos sitios de cada electrodo ( $L, R$ ) se pueden expresar como <sup>8</sup>

$$\hat{g}_{LL}^{r,a}(\omega) = \hat{g}_{RR}^{r,a}(\omega) = \frac{1}{W\sqrt{\Delta^2 - (\omega \pm i\eta)^2}} \begin{pmatrix} -\omega \pm i\eta & \Delta \\ \Delta & -\omega \pm i\eta \end{pmatrix}, \quad (2.16)$$

donde  $W$  es una escala de energías relacionada con la densidad de estados al nivel de Fermi en el caso normal, tomado aquí como cero de energías, por  $\rho(\epsilon_F) = 1/(\pi W)$ . Por su parte,  $\eta$  es una pequeña energía de relajación fenomenológica que tiene en cuenta la vida media finita de los estados debido a los procesos inelásticos en los electrodos. Un valor típico de  $\eta$  para los superconductores tradicionales es  $\eta/\Delta < 10^{-2}$  (ver por ejemplo Ref. [120]). De este modo, en general  $\eta$  es la escala más pequeña de energías y a todos los efectos se puede considerar casi siempre como cero. Sin embargo, como veremos más adelante  $\eta$  juega un papel crucial en el límite de voltajes muy pequeños ( $eV \ll \Delta$ ).

Las funciones de Green (2.16) son, en definitiva, las típicas funciones de Green BCS del volumen de un superconductor. Se puede llegar hasta esta expresión, dentro de una representación tight-binding, calculando las funciones de Green del último sitio de cadena lineal o de una red de Bethe (ver Ref. [121]). La forma exacta de los electrodos no es importante ya que finalmente sólo estamos interesados en un pequeño rango de energías entorno del nivel de Fermi, que es el rango relevante para

<sup>8</sup>Suponemos que hay simetría electrón-hueco en los electrodos.

el transporte de corriente. En este intervalo de energías, y dado que el gap siempre es mucho más pequeño la anchura de la banda, las funciones de Green de cualquier electrodo superconductor tendrán la forma de la expresión (2.16).

Por otra parte, las funciones sin perturbar  $\hat{g}^{+-}(\omega)$  satisfacen la relación

$$\hat{g}^{+-}(\omega) = 2\pi i \hat{\rho}(\omega) n_F(\omega), \quad (2.17)$$

donde  $\hat{\rho}(\omega) = (1/\pi) \text{Im}[\hat{g}^a(\omega)]$  y  $n_F(\omega)$  es la función de Fermi.

Dentro del formalismo de Keldysh las funciones  $\hat{G}_{i,j}^{+-}$  para el sistema acoplado se pueden obtener a partir de las funciones retardadas y avanzadas  $\hat{G}^{r,a}$  por medio de la ecuación integral (ver Apéndice A) <sup>9</sup>

$$\begin{aligned} \hat{G}^{+-}(\tau, \tau') = & \int d\tau_1 d\tau_2 \left[ \hat{I} \delta(\tau - \tau_1) + \hat{G}^r(\tau, \tau_1) \hat{\Sigma}^r(\tau_1) \right] \hat{g}^{+-}(\tau_1 - \tau_2) \times \\ & \left[ \hat{I} \delta(\tau_2 - \tau') + \hat{\Sigma}^a(\tau_2) \hat{G}^a(\tau_2, \tau') \right], \end{aligned} \quad (2.18)$$

donde  $\hat{G}^{r,a}$  satisfacen las ecuaciones de Dyson

$$\hat{G}^{r,a}(\tau, \tau') = \hat{g}^{r,a}(\tau - \tau') + \int d\tau_1 \hat{g}^{r,a}(\tau - \tau_1) \hat{\Sigma}^{r,a}(\tau_1) \hat{G}^{r,a}(\tau_1, \tau'), \quad (2.19)$$

siendo  $\hat{g}^{r,a}$  las funciones de Green de los electrodos desacoplados dadas por la ecuación (2.16). En las ecuaciones anteriores las autoenergías en este modelo tienen la forma  $\hat{\Sigma}_{LL}^{r,a} = \hat{\Sigma}_{RR}^{r,a} = 0$  y  $\hat{\Sigma}_{LR}^{r,a} = (\hat{\Sigma}_{RL}^{r,a})^* = \hat{i}$ . El conocimiento de las autonergías, debido a que la perturbación es muy sencilla, nos permite resolver el modelo de forma exacta, es decir, a todo orden. Sin embargo, a pesar de su apariencia inocente la resolución del modelo para el caso general de una unión S-S dista mucho de ser trivial. Así, comenzaremos por resolverlo en los casos de una unión N-N y N-S para profundizar en la comprensión del mismo.

## 2.3 Contactos N-N y N-S

En esta sección estudiaremos brevemente los casos N-N y N-S dentro de nuestro modelo de un sólo canal. El análisis del caso N-N nos permite definir el coeficiente de transmisión normal del contacto en términos de los parámetros microscópicos del modelo. De este modo, nos permitirá hacer contacto con el formalismo de scattering. Por su parte, en el caso N-S compararemos nuestros resultados con los del modelo BTK [63], con la intención de estudiar la equivalencia entre el formalismo de scattering y nuestro enfoque hamiltoniano en el caso de una unión con algún elemento

<sup>9</sup>En la ecuación (2.18) hemos utilizado el hecho de que las autonergías  $\hat{\Sigma}_{ij}^{+-} = 0$  en este modelo.



superconductor. Para facilitar la lectura de esta sección buena parte de los cálculos se detallan en el apéndice B, con el objetivo de centrarnos en los resultados.

En estos dos casos el problema admite una solución estacionaria, con lo que es conveniente adoptar una formulación independiente del tiempo basada en el hamiltoniano (2.7). En este caso las funciones de Green dependen de la diferencia de sus argumentos temporales y las ecuaciones integrales (2.18-19) se convierten en simples ecuaciones algebraicas cuando transformamos Fourier con respecto a la diferencia de tiempos. Entonces, tenemos

$$\hat{G}^{r,a}(\omega) = \hat{g}^{r,a}(\omega) + \hat{g}^{r,a}(\omega) \hat{\Sigma}^{r,a}(\omega) \hat{G}^{r,a}(\omega), \quad (2.20)$$

$$\hat{G}^{(+,-),(-,+)}(\omega) = [\hat{I} + \hat{G}^r(\omega) \hat{\Sigma}^r(\omega)] \hat{g}^{(+,-),(-,+)}(\omega) [\hat{I} + \hat{\Sigma}^a(\omega) \hat{G}^a(\omega)], \quad (2.21)$$

donde  $\hat{g}^{-+}(\omega) = -2\pi i \hat{\rho}(\omega)[1 - n_F(\omega)]$ . Por otra parte, es conveniente reescribir la expresión (2.15) para la corriente como (ver apéndice B)

$$I = \frac{2e}{h} t^2 \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \left[ g_{LL,11}^{+-}(\omega) G_{RR,11}^{-+}(\omega) - g_{LL,11}^{-+}(\omega) G_{RR,11}^{+-}(\omega) \right], \quad (2.22)$$

donde hemos supuesto que el electrodo de la izquierda está en estado normal, mientras que el electrodo de la derecha puede estar en estado normal o superconductor.

Analicemos en primer lugar el caso en el que ambos electrodos están en estado normal (los detalles sobre el cálculo se dan en el Apéndice B). Como en el formalismo de scattering, la corriente se puede escribir como

$$I = \frac{2e}{h} \int_{-\infty}^{\infty} T(\omega, V) [n_F(\omega - eV) - n_F(\omega)] d\omega, \quad (2.23)$$

donde  $T(\omega, V)$  es un coeficiente de transmisión dependiente de la energía y el voltaje dado por<sup>10</sup>

$$T(\omega, V) = \frac{4\pi^2 t^2 \rho_{LL}(\omega - eV) \rho_{RR}(\omega)}{|1 - t^2 g_{LL}(\omega - eV) g_{RR}(\omega)|^2}. \quad (2.24)$$

Nótese que dicho coeficiente en el límite túnel (primer orden en la perturbación) adopta la forma  $T(\omega, V) \sim 4\pi^2 t^2 \rho_{LL}(\omega - eV) \rho_{RR}(\omega)$ , lo que nos da la típica expresión para la corriente en este límite. La expresión completa de  $T(\omega, V)$  es el resultado de la suma de todos los posibles procesos que tienen lugar en la unión, es decir, de la suma a todo orden.

<sup>10</sup>En la siguiente expresión hemos prescindido de los índices Nambu ya que estamos en el caso normal.

La ecuación anterior adopta una forma más simple en el límite de voltajes pequeños donde el sistema normal muestra un régimen óhmico. Este régimen es válido para un rango de voltajes mucho más pequeño que las típicas escalas de energías para la variación de la densidad de estados alrededor del nivel de Fermi. Esta condición se mantiene para el caso en el que estamos interesados ( $eV \sim \Delta$ ) y es consistente con las suposiciones que conducen a la ecuación (2.16). En este límite el coeficiente  $T(\omega, V)$  se convierte en una constante, que denotamos como  $\alpha$  por razones de conveniencia en la notación, dada por

$$T(\omega, V) \simeq \frac{4t^2/W^2}{(1 + t^2/W^2)^2} \equiv \alpha. \quad (2.25)$$

La conductancia normal a temperatura cero vendrá dada por la expresión  $G_{NN} = (2e^2/h)\alpha$ , que no es más que la fórmula de Landauer para un contacto de un único canal. Nótese que  $\alpha$  puede variar entre cero y uno como función de  $t$  (ver Fig. 2.3). El límite  $\alpha \rightarrow 0$  se alcanza para  $t/W \ll 1$  y para  $t/W \gg 1$ , mientras que el caso balístico  $\alpha \sim 1$ , lo hace para  $t/W \sim 1$ .

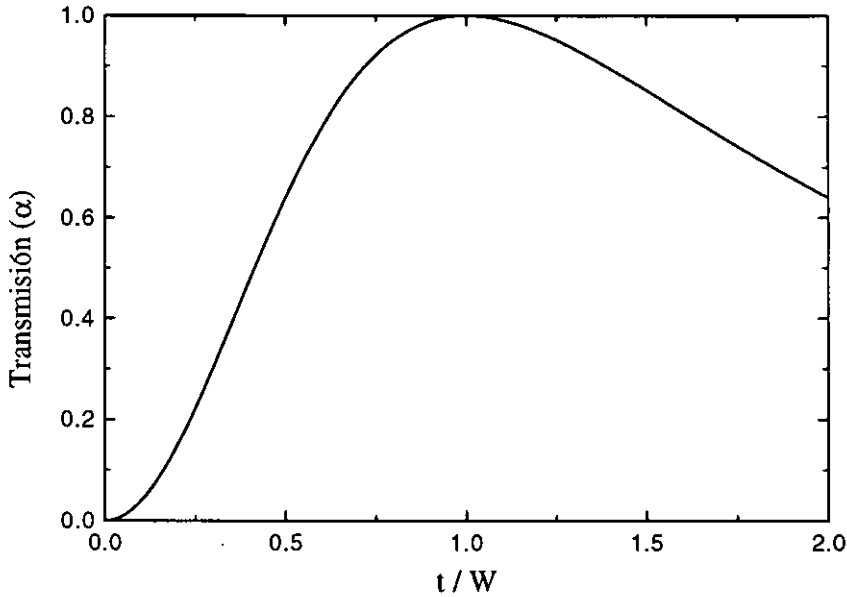


Figura 2.3: Expresión (2.21) de la transmisión  $\alpha$  en el régimen lineal como función del cociente  $t/W$ .

Es importante clarificar el papel del parámetro de hibridización  $t$  en nuestro mo-

delo de contacto puntual. Aunque en el contexto del hamiltoniano túnel es habitual identificar  $\sim t^2$  con la probabilidad de transmisión, esto sólo es estrictamente válido en el régimen túnel (el orden más bajo en la teoría de perturbaciones en  $t$ ). Sin embargo, la expresión real para la transmisión del contacto (Ec. (2.25)), que incluye los procesos a todo orden, es una función no lineal de  $t^2$ . Mientras la condición balística se alcanza para  $t^2/W^2 \sim 1$ , la forma en la que  $\alpha$  se aproxima a la unidad es completamente distinta de  $\sim t^2/W^2$ <sup>11</sup>.

En el caso N-S ( $\Delta_L = 0$ ,  $\Delta_R = \Delta$ ) partiendo de las ecuaciones (2.20-22) y después de un poco de álgebra (ver apéndice B para detalles), se llega a una expresión para la corriente que es una suma de cuatro términos  $I = I_1 + I_2 + I_3 + I_A$ , donde

$$\begin{aligned}
 I_1 &= \frac{8e}{h} \pi^2 t^2 \int_{-\infty}^{\infty} d\omega |1 + tG_{RL,11}^r(\omega)|^2 \times \\
 &\quad \rho_{LL,11}(\omega - eV) \rho_{RR,11}(\omega) [n_F(\omega - eV) - n_F(\omega)] \\
 I_2 &= -\frac{16e}{h} \pi^2 t^2 \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \operatorname{Re} \left\{ tG_{LR,21}^a(\omega) [1 + tG_{RL,11}^r(\omega)] \right\} \times \\
 &\quad \rho_{LL,11}(\omega - eV) \rho_{RR,12}(\omega) [n_F(\omega - eV) - n_F(\omega)] \\
 I_3 &= \frac{8e}{h} \pi^2 t^4 \int_{-\infty}^{\infty} d\omega |G_{RL,12}(\omega)|^2 \rho_{LL,11}(\omega - eV) \rho_{RR,22}(\omega) [n_F(\omega - eV) - n_F(\omega)] \\
 I_A &= \frac{8e}{h} \pi^2 t^4 \int_{-\infty}^{\infty} d\omega |G_{RR,12}(\omega)|^2 \times \\
 &\quad \rho_{LL,11}(\omega - eV) \rho_{LL,22}(\omega + eV) [n_F(\omega - eV) - n_F(\omega + eV)]. \quad (2.26)
 \end{aligned}$$

Escritas de esta forma, cada contribución tiene una sencilla interpretación en términos de los diversos procesos que puede sufrir un electrón al llegar a la interfase<sup>12</sup>. Para ello sólo debemos fijarnos en las densidades espectrales que están involucradas en cada caso. Así,  $I_1$  corresponde a un proceso de transferencia de un electrón de

<sup>11</sup> En la referencia [122] se puede encontrar una discusión detallada de la derivación de la expresión (2.25) y de su rango de validez. Como se explica en dicha referencia, una expansión de orden finito en el acoplamiento  $t/W$  sólo es válida para el caso  $t/W < 1$ , mientras que para  $t/W > 1$  falla y además aparecen estados ligados fuera de la banda metálica. Este hecho podría conducir a la conclusión de que la Ec. (2.25) no es válida para  $t/W > 1$ . Sin embargo, al ser el resultado de una serie infinita completa, la Ec. (2.25) es realmente un resultado no perturbativo válido incluso en el caso un poco académico de  $t/W > 1$ . De hecho, comparando esta expresión con la del coeficiente de transmisión normal del modelo BTK, donde se modeliza la interfase por una barrera tipo  $\delta$  con "intensidad"  $Z$ , se encuentra que ambos modelos coinciden identificando  $Z = [1 - (t/W)^2]/(2t/W)$ . De este modo, uno puede asociar el caso  $t/W < 1$  con una barrera repulsiva ( $Z > 0$ ), y el caso  $t/W > 1$  con un potencial tipo  $\delta$  atractivo ( $Z < 0$ ), que conduciría a que la transmisión fuera menor que 1 y la presencia de estados ligados.

<sup>12</sup> En la ecuación (2.26) la corriente está expresada en el espacio de electrones. De este modo, hablaremos exclusivamente de los procesos que sufre un electrón. Es evidente que un hueco sufrirá procesos similares.

un electrodo al otro y se reduce a la expresión (2.23) en el caso N-N. Por su parte,  $I_2$  corresponde a un proceso donde se produce la transferencia neta de un electrón con la creación o destrucción de un par de Cooper como estado intermedio. El término  $I_3$  surge de un proceso en el cual un electrón en lado normal se transmite como un hueco en el electrodo superconductor. En este proceso se transfiere una carga positiva al superconductor y se crea en este electrodo un nuevo par de Cooper en el condensado, dando lugar así a una transferencia neta de una carga electrónica. A este proceso se le conoce como un proceso con *branch crossing* en el lenguaje BTK [63], o también como transmisión Andreev [123]. Finalmente,  $I_A$  es la contribución de la reflexión Andreev en la que un electrón incidiendo del lado normal se refleja como hueco (su estado reverso temporal), con la consiguiente creación de un par de Cooper en el superconductor. De este modo, en un proceso Andreev se transmite de forma neta un par de Cooper que pasa a formar parte de la supercorriente <sup>13</sup>.

La corriente  $I_{NS}$  se puede expresar de forma muy sencilla de la manera siguiente. Agrupamos por un lado los tres primeros términos, correspondientes a la transferencia de un electrón, y por otro la contribución Andreev. Así, la corriente se expresa como

$$I_{NS} = \frac{2e}{h} \int_0^\infty d\omega \{ T_N(\omega) [n_F(\omega - eV) - n_F(\omega)] + 2 R(\omega) [n_F(\omega - eV) - n_F(\omega + eV)] \}, \quad (2.27)$$

donde  $T_N(\omega)$  es la probabilidad de transmisión de un electrón a la energía correspondiente, dada por la suma de los tres primeros términos. Por su parte,  $R(\omega)$  es la probabilidad de la reflexión Andreev. La expresión anterior tiene una forma muy interesante ya que nos dice que la corriente viene dada por la suma de las probabilidades de los diferentes procesos pesadas con sus cargas correspondientes.

Con las mismas hipótesis que nos condujeron a la ecuación (2.25), es decir, suponiendo una densidad de estados normal constante alrededor del nivel de Fermi, los coeficientes  $T_N$  y  $R$  adoptan la siguiente forma en términos de la transmisión normal  $\alpha$ :

$$T_N(\omega) = \begin{cases} 0 & \text{si } |\omega| \leq \Delta \\ 2\alpha \frac{\alpha(1-\Delta^2/\omega^2) + (2-\alpha)\sqrt{1-\Delta^2/\omega^2}}{[\alpha + (2-\alpha)\sqrt{1-\Delta^2/\omega^2}]^2} & \text{si } |\omega| \geq \Delta \end{cases}$$

---

<sup>13</sup> Hemos hablado sólo de los procesos que sufre un electrón que incide en la interfase desde el lado normal. Por supuesto, una cuasipartícula incidiendo desde el superconductor sufre procesos complementarios, y finalmente cada contribución viene dada por el balance entre las corrientes en ambos sentidos.

$$R(\omega) = \begin{cases} \frac{\alpha^2}{(2-\alpha)^2 - 4(1-\alpha)(\omega/\Delta)^2} & \text{si } |\omega| \leq \Delta \\ \frac{\alpha^2(\Delta/\omega)^2}{[\alpha + (2-\alpha)\sqrt{1-\Delta^2/\omega^2}]^2} & \text{si } |\omega| \geq \Delta. \end{cases} \quad (2.28)$$

Por tanto, tendremos una conductancia no lineal que a temperatura cero viene dada por  $G_{NS}(V) = (2e^2/h) [T_N(V) + 2R(V)]$ , que explícitamente adopta la forma

$$\begin{aligned} G_{NS}(V) &= \frac{4e^2}{h} \frac{\alpha^2}{(2-\alpha)^2 - 4(1-\alpha)(\frac{eV}{\Delta})^2} & \text{si } eV \leq \Delta \\ G_{NS}(V) &= \frac{4e^2}{h} \frac{\alpha}{\alpha + (2-\alpha)\sqrt{1 - (\frac{\Delta}{eV})^2}} & \text{si } eV > \Delta. \end{aligned} \quad (2.29)$$

Esta expresión es equivalente a la obtenida con el modelo BTK [63] con la correspondencia  $Z = [1 - (t/W)^2]/(2t/W)$  comentada anteriormente. De este modo, queda aún más clara la equivalencia entre los formalismos de scattering y hamiltoniano.

En la figura 2.4(a) se puede ver la conductancia  $G_{NS}$  (Ec. (2.29)) para diversos valores de la transmisión. Dicha conductancia va desde  $(4e^2/h)\alpha^2/(2-\alpha)^2$  a  $V = 0$  hasta el valor  $4e^2/h$  a  $eV = \Delta$ , para finalmente adoptar el valor normal a  $eV \gg \Delta$ . Es importante destacar que el valor que toma la conductancia en  $eV = \Delta$  es independiente de la transmisión del contacto. Este resultado no se puede obtener de forma perturbativa y requiere sumar los procesos a todo orden. En particular, la teoría túnel predice una conductancia  $G_{NS}$  proporcional a la densidad de estados BCS, es decir, una conductancia que diverge estrictamente en  $eV = \Delta$ . Siempre se ha achacado la desaparición de dicha divergencia al hecho de que el gap aparece redondeado por algún mecanismo inelástico. Sin embargo, vemos aquí que tal divergencia no existe incluso dentro del marco de la teoría BCS. Este tipo de resultados no perturbativos son especialmente importantes en el caso S-S [124], como veremos más adelante.

También es posible obtener la expresión analítica de la corriente a temperatura cero. Dicha expresión adopta la forma

$$\begin{aligned} I_{NS}(V) &= \frac{e\Delta}{h} \frac{\alpha^2}{(2-\alpha)\sqrt{1-\alpha}} \ln \left( \frac{2-\alpha+2(eV/\Delta)\sqrt{1-\alpha}}{2-\alpha-2(eV/\Delta)\sqrt{1-\alpha}} \right) & \text{si } eV \leq \Delta \\ I_{NS}(V) &= \frac{e\alpha\Delta}{h} \left\{ \frac{\alpha}{(2-\alpha)\sqrt{1-\alpha}} \ln \left( \frac{2-\alpha+2\sqrt{1-\alpha}}{2-\alpha-2\sqrt{1-\alpha}} \right) + \right. \\ &\quad \left. \frac{\alpha(x-1) + (2-\alpha)\sqrt{1-x^2}}{x(1-\alpha)} + \right. \end{aligned}$$

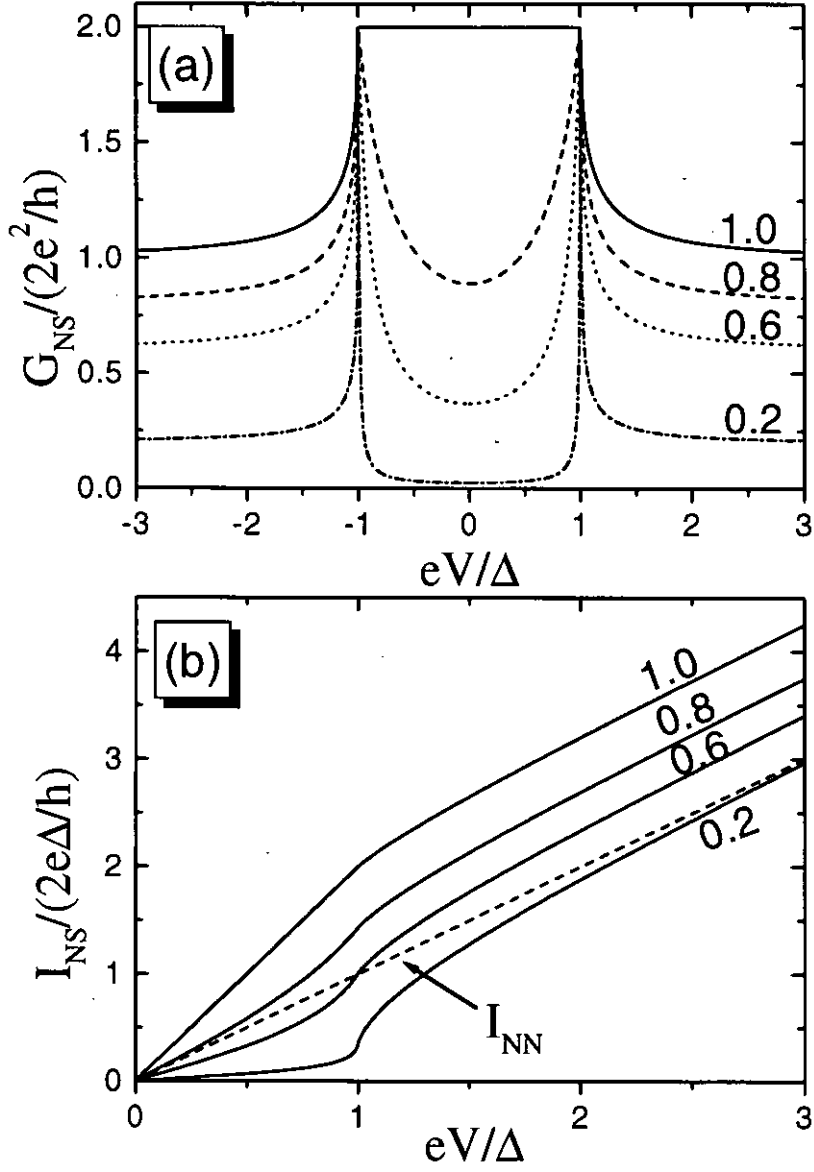


Figura 2.4: Conductancia (a) y corriente (b) a temperatura cero en una unión N-S como función del voltaje para distintas transmisiones normales del contacto. Como comparación la línea discontinua muestra la corriente en el caso normal.

$$\frac{\alpha(2-\alpha)}{2(1-\alpha)^{3/2}} \ln \left( \frac{[x\sqrt{1-\alpha} + (1+\sqrt{1-x^2})] [-1+\sqrt{1-\alpha}]}{[x\sqrt{1-\alpha} + (1-\sqrt{1-x^2})] [1+\sqrt{1-\alpha}]} \right) \Bigg\} \quad \text{si } eV \geq \Delta, \quad (2.30)$$

donde  $x = \Delta/eV$ . En la figura 2.4(b) se representa esta función para diferentes transmisiones. Una de las cosas que destaca en esta figura es la presencia de un *exceso de corriente* a voltajes  $eV \gg \Delta$  frente al caso normal ( $I_{NN}$ ). La ecuación (2.30) nos permite analizar en detalle el exceso de corriente definido como  $I_{exc} = \lim_{V \rightarrow \infty} (I_{NS} - I_{NN})$ , como función de la transmisión del contacto. Encontramos la siguiente expresión para temperatura cero:

$$I_{exc} = \frac{e\Delta}{h} \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \left[ 1 - \frac{\alpha^2}{2(2-\alpha)\sqrt{1-\alpha}} \ln \left( \frac{1+\sqrt{1-\alpha}}{1-\sqrt{1-\alpha}} \right) \right]. \quad (2.31)$$

En la figura 2.5 se representa dicha función. Como se puede ver el exceso de corriente es positivo para cualquier transmisión, sin embargo desde el punto de vista experimental puede ser difícil de medir por dos razones. La primera es que para voltajes mayores que el gap efectos de calentamiento pueden distorsionar las curvas I-V [58]. La segunda es que el exceso de corriente está definido como un límite asintótico, y por tanto para medirlo se debe ir a voltajes suficientemente grandes. Por otro lado, para  $\alpha = 1$  se recupera el resultado conocido para un contacto puntual en el régimen balístico  $I_{exc} = (8/3)e\Delta/h$  [62, 125].

## 2.4 Contacto puntual superconductor

Esta sección constituye el cuerpo central de este capítulo. En ella analizaremos en detalle el caso de un contacto S-S con un voltaje arbitrario. Hasta ahora hemos visto que uno puede recuperar los resultados clásicos de la teoría de scattering. Veamos ahora que nos aporta este modelo en el caso más general posible de un contacto con dos superconductores.

En este caso el problema no admite una solución estacionaria, las funciones de Green dependen de dos argumentos temporales lo que complica enormemente el problema. Veamos como podemos abordarlo.

Para el caso de un contacto S-S a voltaje finito es conveniente comenzar con el hamiltoniano (2.8) en el que el voltaje aplicado se tiene en cuenta a través de la fase dependiente del tiempo del elemento de hopping, que en la representación Nambu tiene la forma

$$\hat{t} = \begin{pmatrix} te^{i\phi(\tau)/2} & 0 \\ 0 & -te^{-i\phi(\tau)/2} \end{pmatrix}, \quad (2.32)$$

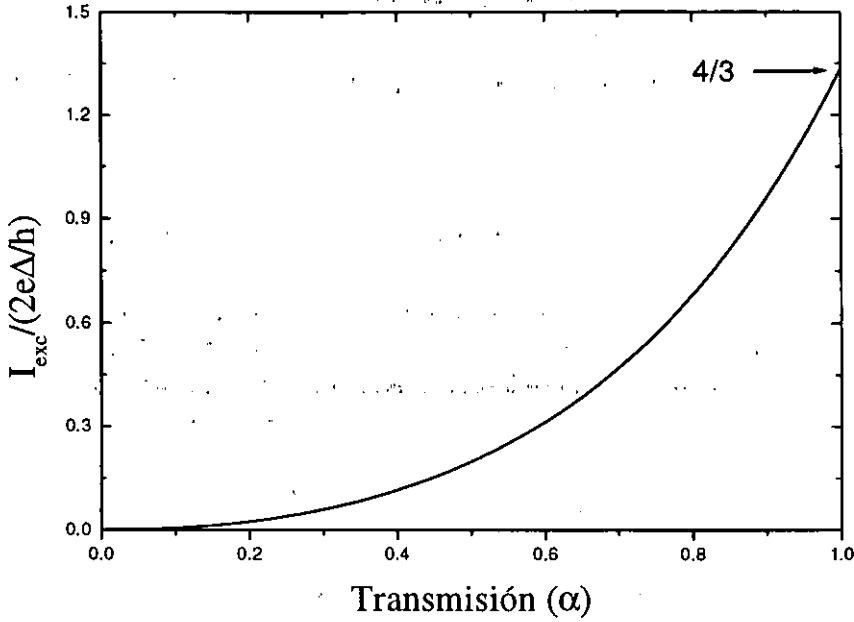


Figura 2.5: Exceso de corriente a temperatura cero como función de la transmisión en una unión N-S.

donde  $\phi(\tau) = \phi_0 + 2eV\tau/\hbar$  es la diferencia de fases superconductora dependiente del tiempo.

Esta dependencia en el tiempo implica, como veremos en breve, que todas las cantidades dinámicas del problema se pueden expandir en series de Fourier conteniendo todos los armónicos de la frecuencia fundamental  $\omega_0 = 2eV/\hbar$ . En particular, la corriente se puede escribir como

$$I(\tau) = \sum_{m=-\infty}^{\infty} I_m e^{im\phi(\tau)}. \quad (2.33)$$

Esta es la expresión más general del efecto Josephson que nos dice que en una unión superconductora con voltaje constante, aparecen componentes alternas que oscilan en el tiempo no sólo con la frecuencia fundamental  $\omega_0$ , como en el caso de una unión túnel, sino también con todos sus armónicos. Cuando el voltaje sea cero todos los armónicos de la corriente se sumarán para darnos la supercorriente.

Veamos como surge la expresión anterior y como cada componente Fourier,  $I_m$ , puede ser expresada en términos de las funciones de Green. Debido a la dependencia temporal del hopping  $\hat{t}$ , que recordemos es la autoenergía en nuestro problema, es



fácil darse cuenta que las ecuaciones (2.18-19) tienen como soluciones funciones de Green,  $\hat{G}$ , que admiten un desarrollo Fourier de la forma

$$\hat{G}(\tau, \tau') = \frac{1}{2\pi} \sum_n e^{in\phi(\tau')/2} \int d\omega e^{-i\omega(\tau-\tau')} \hat{G}(\omega, \omega + n\omega_0/2). \quad (2.34)$$

Dicha relación nos dice que las dos frecuencias de las que en principio dependía toda función de Green, no son en realidad independientes. Llevando esta expresión a la ecuación (2.15), podemos ver que la corriente dependiente del tiempo admite una expansión como la de la ecuación (2.33)<sup>14</sup>. Por otro lado, es importante remarcar que las componentes  $I_m$  son independientes de la fase superconductora.

De ahora en adelante usaremos la notación  $\hat{G}_{nm}(\omega) \equiv \hat{G}(\omega + n\omega_0/2, \omega + m\omega_0/2)$  para referirnos a las distintas componentes de Fourier. De esta definición es evidente que las diferentes componentes Fourier están relacionadas por  $\hat{G}_{nm}(\omega) = \hat{G}_{n-m,0}(\omega + m\omega_0/2)$ .

Llegado este punto el problema es calcular las diferentes componentes de Fourier de la corriente en términos de las diversas cantidades del modelo. Uno puede seguir dos caminos alternativos dentro de un esquema perturbativo. Uno puede “vestir” los propagadores, como hicimos en los casos N-N y N-S, o bien puede “vestir” la perturbación, como en el caso de la aproximación RPA para el gas de electrones. Nosotros hemos creído conveniente seguir este último camino y así vestir el potencial perturbativo, que en nuestro caso es simplemente  $\hat{t}$ . Los hopping vestidos,  $\hat{T}$ , se definen en términos de las funciones de Green de la siguiente forma

$$\begin{aligned} \hat{T}_{LR}^{a,r}(\tau, \tau') &= \hat{t}(\tau)\delta(\tau - \tau') + \hat{t}(\tau) \hat{G}_{RL}^{a,r}(\tau, \tau') \hat{t}(\tau') \\ \hat{T}_{RL}^{a,r}(\tau, \tau') &= \hat{t}(\tau)^\dagger \delta(\tau - \tau') + \hat{t}^\dagger(\tau) \hat{G}_{LR}^{a,r}(\tau, \tau') \hat{t}^\dagger(\tau'). \end{aligned} \quad (2.35)$$

Estos hopping renormalizados,  $\hat{T}$ , tienen una sencilla interpretación física, son básicamente amplitudes de probabilidad para los diferentes procesos dependiendo de su componente Nambu. Además, estas cantidades verifican sus propias ecuaciones de Dyson, así por ejemplo

$$\hat{T}_{LR}^{a,r}(\tau, \tau') = \hat{t}(\tau)\delta(\tau - \tau') + \int d\tau_1 d\tau_2 \hat{t}(\tau) \hat{g}_{RR}^{a,r}(\tau - \tau_1) \hat{t}^\dagger(\tau_1) \hat{g}_{LL}^{a,r}(\tau_1 - \tau_2) \hat{T}_{LR}^{a,r}(\tau_2, \tau'). \quad (2.36)$$

Después de un poco de álgebra, ver apéndice C para detalles, se llega a la siguiente expresión para los armónicos de la corriente  $I_m$  en términos de los los hoppings renormalizados  $\hat{T}_{nm}^{a,r}(\omega)$

<sup>14</sup>En un principio da la sensación de que en la expresión (2.33) deberían aparecer también armónicos semienteros de la frecuencia  $\omega_0$ . Sin embargo, se demuestra que las componentes semienteras son cero.

$$I_m = \frac{2e}{h} \int d\omega \sum_n \left[ \hat{T}_{LR,0n}^r \hat{g}_{RR,nn}^{+-} \hat{T}_{RL,nm}^a \hat{g}_{LL,mm}^a - \hat{g}_{LL,00}^r \hat{T}_{LR,0n}^r \hat{g}_{RR,nn}^{+-} \hat{T}_{RL,nm}^a \right. \\ \left. + \hat{g}_{RR,00}^r \hat{T}_{RL,0n}^r \hat{g}_{LL,nn}^{+-} \hat{T}_{LR,nm}^a - \hat{T}_{RL,0n}^r \hat{g}_{LL,nn}^{+-} \hat{T}_{LR,nm}^a \hat{g}_{RR,mm}^a \right]_{11}. \quad (2.37)$$

Se puede demostrar que existe la relación general  $\hat{T}_{RL,nm}^{a,r}(\omega) = \hat{T}_{LR,mn}^{r,a\dagger}(\omega)$ . De este modo, expresaremos la corriente exclusivamente en términos de los hoppings  $\hat{T}_{LR,nm}^{a,r}$ , que para simplificar la notación los llamaremos  $\hat{T}_{nm}^{a,r}$ . En función de estos últimos la corriente para una unión simétrica se puede expresar como

$$I_m = \frac{2e}{h} \int d\omega \sum_n \left[ \hat{T}_{0n}^r \hat{g}_{nn}^{+-} \hat{T}_{mn}^{r\dagger} \hat{g}_{mm}^a - \hat{g}_{00}^r \hat{T}_{0n}^r \hat{g}_{nn}^{+-} \hat{T}_{mn}^{r\dagger} \right. \\ \left. + \hat{g}_{00}^r \hat{T}_{n0}^{a\dagger} \hat{g}_{nn}^{+-} \hat{T}_{nm}^a - \hat{T}_{n0}^{a\dagger} \hat{g}_{nn}^{+-} \hat{T}_{nm}^a \hat{g}_{mm}^a \right]_{11}, \quad (2.38)$$

donde hemos suprimido los índices de sitio  $L$  y  $R$  en las funciones de Green de los electrodos desacoplados.

El problema ahora se reduce a la evaluación de las componentes  $\hat{T}_{nm}$ . De la ecuación (2.36) se puede ver que estas componentes (avanzadas y retardadas) satisfacen un conjunto de ecuaciones lineales de la forma

$$\hat{T}_{nm} = \hat{t}_{nm} + \hat{\epsilon}_n \hat{T}_{nm} + \hat{V}_{n,n-2} \hat{T}_{n-2,m} + \hat{V}_{n,n+2} \hat{T}_{n+2,m}. \quad (2.39)$$

Estas ecuaciones son formalmente equivalentes a aquellas que describen el movimiento de los electrones en una cadena lineal tight-binding con “energía de sitios”  $\hat{\epsilon}_n$ , e “interacción a primeros vecinos”  $\hat{V}_{n,n-2}$  y  $\hat{V}_{n,n+2}$ . La forma detallada de  $\hat{\epsilon}_n$  y  $\hat{V}_{n,m}$  en términos de las funciones de Green de los electrodos desacoplados se da en el apéndice C. Esta analogía nos permite obtener los coeficientes Fourier  $\hat{T}_{nm}$  usando técnicas de recursión standard. En concreto, se puede demostrar que se verifican las siguientes relaciones de recurrencia

$$\begin{cases} \hat{T}_{n+2,m}(\omega) = \hat{z}^+ [\omega + (n-1)\omega_0] \hat{T}_{nm}(\omega) & , n \geq 1 \\ \hat{T}_{n-2,m}(\omega) = \hat{z}^- [\omega + (n+1)\omega_0] \hat{T}_{nm}(\omega) & , n \leq -1, \end{cases} \quad (2.40)$$

donde la matriz de transferencia  $\hat{z}^\pm$  satisface la ecuación

$$\hat{z}^\pm(\omega) = \left[ \hat{I} - \hat{\epsilon}_{\pm 3} - \hat{V}_{\pm 3,\pm 5} \hat{z}^\pm(\omega \pm \omega_0) \right]^{-1}. \quad (2.41)$$

Ya que la matriz de transferencia  $\hat{z}^\pm$  conecta armónicos consecutivos de  $\hat{T}$ , se puede ver como una función generadora de reflexiones Andreev. Gracias a las relaciones de recurrencia el problema se ha reducido al cálculo de sólo dos coeficientes,

como por ejemplo  $\hat{T}_{1,0}$  y  $\hat{T}_{-1,0}$ , como punto de partida para generar el resto de los armónicos.

En resumen, la dificultad matemática reside en la evaluación de la matriz de transferencia  $\hat{z}^{\pm}$  a partir de la ecuación (2.41). En principio, dicha ecuación da lugar a un sistema infinito que no se puede resolver analíticamente para todos los voltajes. Presentaremos resultados analíticos en los casos  $eV/\Delta \rightarrow 0$  y  $eV/\Delta \rightarrow \infty$ . Para voltajes intermedios obtendremos la solución de forma numérica.

El resto de esta sección está organizada de la siguiente forma. A continuación analizaremos exhaustivamente la componente continua de la corriente, que es la de mayor interés experimental. Después estudiaremos el caso de las componentes alternas. Finalmente, para acabar esta sección investigaremos el interesante límite de voltajes pequeños.

### 2.4.1 Corriente continua

En esta sección analizaremos la componente continua de la corriente de un contacto S-S usando nuestro formalismo. Haremos un análisis exhaustivo ya que constituye la parte de mayor interés experimental. Las características I-V han sido calculadas, como ya hemos discutido, por diversos autores entre ellos están Octavio *et al.* [64], Zaitsev [125] y Arnold [71]. Recientemente han aparecido algunos trabajos donde se realiza un análisis más detallado y cuantitativo de las curvas corriente-voltaje. En particular, Bratus *et al.* [126] han analizado el límite túnel y Averin y Bardas [127] han estudiado el caso general de transmisión arbitraria usando el formalismo de scattering. Más adelante iremos comparando en detalle nuestros resultados con las diversas teorías.

En la figura 2.6 se muestra el resultado numérico<sup>15</sup> para la componente continua de la corriente para una unión simétrica a temperatura cero, junto con la correspondiente conductancia diferencial  $G = dI/dV$ . Como se ve en la figura 2-6(a), la corriente para  $eV < 2\Delta$  es una función altamente no lineal. En concreto, observamos que aparece estructura en los voltajes  $eV \sim 2\Delta/n$ , conocida como estructura subarmónica (SGS), que se vuelve cada vez más pronunciada a medida que nos acercamos al límite túnel ( $\alpha \ll 1$ ), donde se convierte en una serie de escalones en dichos voltajes. Por contra, cuando nos acercamos a transmisión uno la estructura subarmónica se suaviza hasta desaparecer por completo. La SGS es ya más que evidente en las I-V, pero para verla aún más clara mostramos la conductancia  $G$  como función del voltaje para diversas transmisiones en la figura 2.6(b). Como vemos aparecen máximos en los voltajes indicados ( $eV \sim 2\Delta/n$ ). A veces se ha hablado de la SGS como de una serie de máximos en la resistencia diferencial en lugar de máximos de  $G$ . Como podemos ver en la figura 2-6(b) los máximos de la

<sup>15</sup> Los resultados de la figura 2.6 se obtuvieron para  $\eta = 0$ .

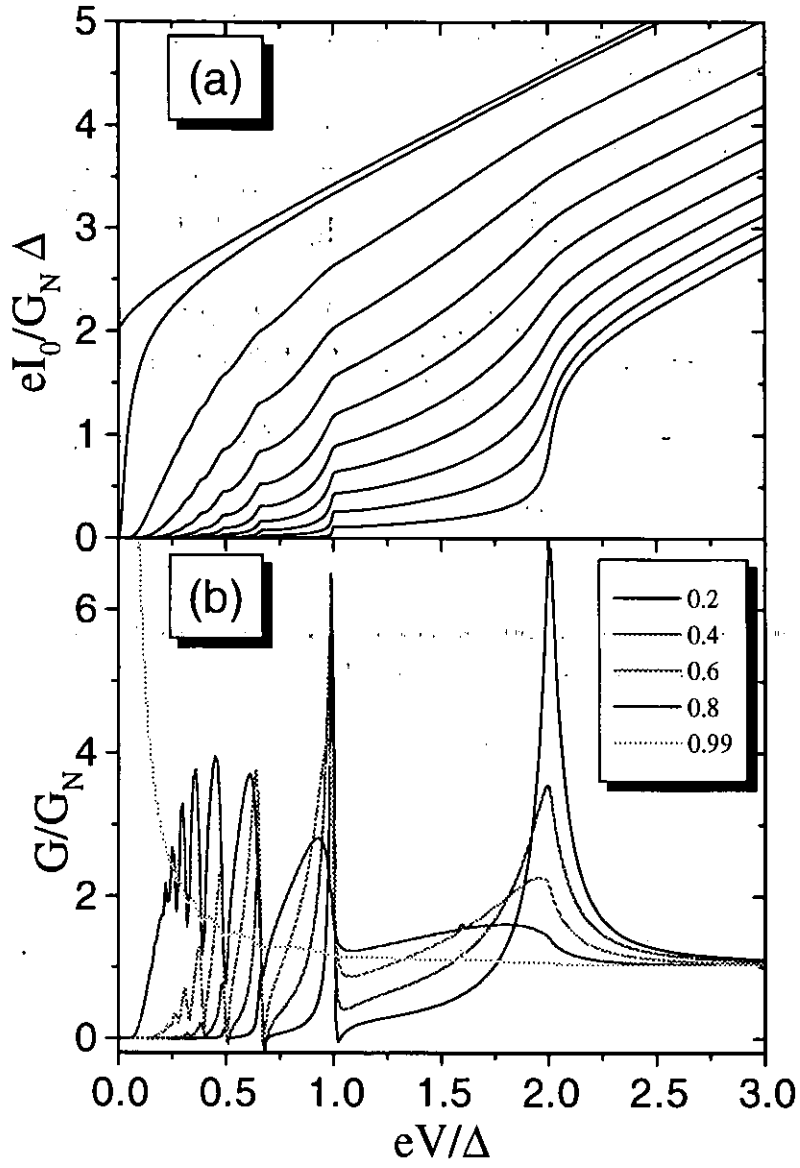


Figura 2.6: Corriente (a) y conductancia (b) a temperatura cero como función del voltaje para distintas transmisiones en un contacto S-S. En el caso de la corriente (a) las transmisiones son de abajo a arriba  $\alpha = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 0.99, 1.0$ .  $G_N$  es la conductancia normal del canal dada por  $G_N = (2e^2/h)\alpha$ .

conductancias vienen acompañados por mínimos. Una nota interesante es la presencia de  $G < 0$  en algunos saltos de la SGS, esto es especialmente pronunciado en el caso túnel. Otras características que también destacan son la conductancia enorme cerca de voltaje cero para transmisiones cercanas a 1 y el valor finito de la corriente continua a  $V = 0$  cuando  $\alpha = 1$ . Por otra parte, a voltajes mucho mayores que el gap el contacto presenta un exceso de corriente con respecto al caso normal. Pasemos a estudiar el origen de todas estas características.

Para entender la naturaleza de la estructura subarmónica analizaremos en primer lugar el límite túnel ( $\alpha \ll 1$ ). Antes de pasar a mostrar algunos resultados analíticos en este límite vamos a explicar cualitativamente el origen de dicha estructura. Como han apuntado diversos autores [62, 64, 71], esta estructura se debe a la posibilidad de procesos múltiples conocidos como reflexiones Andreev múltiples (MAR). Explicaremos la naturaleza de estos procesos y el origen de los diversos saltos de la corriente en voltajes  $eV \sim 2\Delta/n$  apoyándonos en la representación gráfica de la figura 2.7. Supondremos que estamos a temperatura cero. Como se indica en el primer panel de esta figura, cuando el voltaje alcanza el gap ( $eV = 2\Delta$ ) se abre la posibilidad del túnel de cuasipartículas, lo que da lugar al salto de la corriente en este voltaje. Por supuesto, este proceso da una contribución a la corriente que es proporcional a la transmisión  $\alpha$  y dominará la corriente en el límite túnel para voltajes  $eV > 2\Delta$ .

Cuando  $eV = \Delta$  se abre la posibilidad para que tenga lugar una reflexión Andreev de forma similar a las que tienen lugar en contactos N-S, provocando así el salto de la corriente a este voltaje. En este proceso un electrón es reflejado como su correspondiente hueco (su estado reverso temporal), con la consiguiente formación de un par de Cooper en el otro electrodo. En este proceso tanto el electrón como el hueco ganan una energía  $eV$  cada vez que atraviesan la interfase. De tal modo, que este proceso finalizará cuando el hueco encuentre un estado vacío en el electrodo de partida, lo que puede ocurrir tan sólo cuando  $eV \geq \Delta$  dando lugar al salto de la corriente en  $eV = \Delta$ . En este proceso se transmite de forma neta un par de Cooper, da una contribución proporcional a  $\alpha^2$  y en el límite túnel es la contribución principal para voltajes  $\Delta < eV < 2\Delta$ .

Cuando el voltaje es  $eV = 2\Delta/3$  se abre la posibilidad de un proceso múltiple (en este caso triple) conocido como reflexión Andreev múltiple. Como vemos en el tercer panel de la figura 2.7, este proceso consiste en lo siguiente: cuando un electrón incide sobre la interfase tiene la posibilidad de sufrir una reflexión Andreev, en este caso el correspondiente hueco reflejado no posee una energía suficiente como para acceder a un estado desocupado en el electrodo de partida. Sin embargo, tiene la posibilidad de sufrir una nueva reflexión Andreev transmitiendo un par de Cooper de huecos al electrodo inicial y dando lugar a un electrón reflejado que ahora posee la energía suficiente para acceder a un estado desocupado en el segundo electrodo. Este proceso de orden  $\alpha^3$ , que necesita de un voltaje  $eV > 2\Delta/3$ , da lugar a la transmisión de un

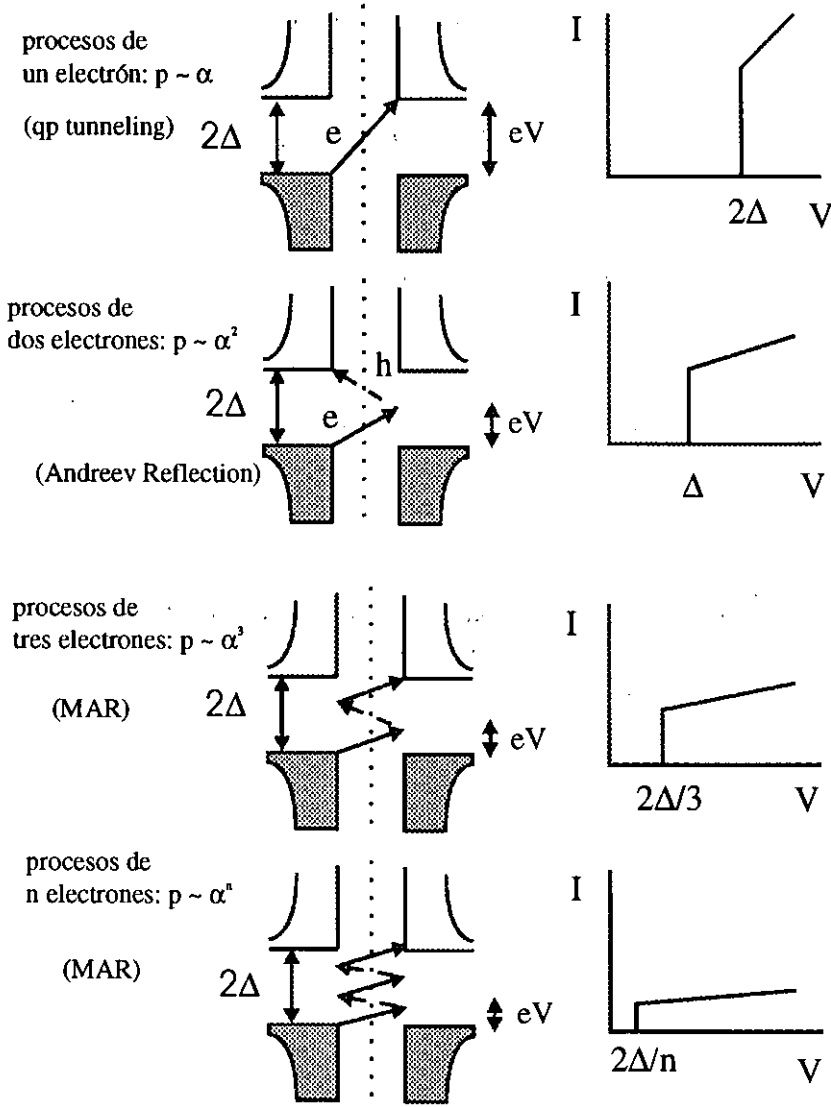


Figura 2.7: Representación esquemática de las reflexiones Andreev múltiples en el límite túnel. A la izquierda se muestra las trayectorias en el espacio de energías de los diversos procesos y a la derecha su contribución a la corriente.

par de Cooper y una cuasipartícula. Este proceso da la contribución principal para voltajes  $2\Delta/3 < eV < \Delta$  en el límite túnel.

Es fácil ahora entender como surge toda la serie de saltos en esos voltajes. En general, una reflexión Andreev múltiple de orden  $n$ , como la que se muestra en el cuarto panel de la figura 2.7, consiste en una cascada de reflexiones en las que  $n$  cuasipartículas atraviesan la barrera hasta que una encuentra un estado accesible en uno de los electrodos. Para que este proceso tenga lugar se necesita tener un voltaje como mínimo igual a  $2\Delta/n$ . Este proceso dará una aportación de orden  $\alpha^n$  y en túnel da la contribución más importante para voltajes  $2\Delta/n < eV < 2\Delta/(n+1)$ . Por último, notar que hay una diferencia entre las reflexiones pares e impares. Mientras las pares terminan con la transmisión de un hueco, las impares lo hacen con la transmisión de un electrón. La simetría electrón-hueco en estos sistemas hace que esta diferencia no se refleje en la serie de saltos en la corriente. Así pues, como resumen podemos decir que la estructura subarmónica tiene su origen en la aparición de nuevas reflexiones Andreev de orden más bajo a voltajes  $eV_n = 2\Delta/n$ .

Esta visión del origen de la estructura subarmónica en túnel está soportada por resultados analíticos que pasamos a detallar. En este límite se puede describir el transporte mediante una visión secuencial en la uno puede identificar la probabilidad  $R_n$  de una reflexión Andreev múltiple de orden  $n$  <sup>16</sup>:

$$R_n(\omega, V) = \frac{\pi^2 \alpha^n}{4^{n-1}} \left[ \prod_{i=1}^{n-1} P(\omega - ieV) \right] \rho(\omega - neV) \rho(\omega) \quad ; \quad \omega \in [\Delta, neV - \Delta], \quad (2.42)$$

donde  $\rho(\omega) = |\omega|/\sqrt{\omega^2 - \Delta^2}$  es la densidad de estados BCS adimensional y  $P(\omega) \sim \Delta^2/(\Delta^2 - \omega^2)$  es la probabilidad de creación de un par de Cooper a una energía  $\omega$ . Antes de dar la expresión exacta de  $P(\omega)$  digamos que estas probabilidades tienen una sencilla interpretación en el marco de una visión secuencial. Simplemente,  $R_n$  es proporcional a la probabilidad de cruzar la barrera  $n$  veces ( $\alpha^n$ ), proporcional a la probabilidad de crear  $n-1$  pares de Cooper y proporcional a las densidades de estados de partida y llegada. Notar que para que  $R_n$  sea distinto de cero el voltaje debe ser  $eV \geq 2\Delta/n$ .

En la expresión anterior, la probabilidad de crear un par de Cooper tiene la forma:  $P(\omega) = |f(\omega)/D(\omega)|^2$ , donde  $f(\omega) = \Delta/\sqrt{\Delta^2 - \omega^2}$  es la función de Green adimensional BCS anómala de los electrodos desacoplados. Por su parte, el denominador es igual a  $D(\omega) = 1 - (\alpha/4)g(\omega)(g_1(\omega) + g_{-1}(\omega)) - (\alpha^2/16)g_1(\omega)g_{-1}(\omega)$ , donde  $g_i(\omega) \equiv g(\omega + ieV)$  es la función de Green adimensional dada por  $g(\omega) = -\omega/\sqrt{\Delta^2 - \omega^2}$ . Decir además que el término  $n=1$  en la expresión (2.42) corresponde al término de cuasipartículas y se debe entender como

<sup>16</sup> En esta expresión hemos hecho usado explícitamente la simetría electrón-hueco del contacto.

$$R_1(\omega, V) = \frac{\pi^2 \alpha}{|D(\omega)|^2} \rho(\omega - eV) \rho(\omega) \quad ; \omega \in [\Delta, eV - \Delta]. \quad (2.43)$$

Algo importante a destacar en las expresiones de estas probabilidades  $R_n$  es que, a pesar de ser proporcionales a las densidades de estados BCS, no divergen para ningún voltaje ni energía (son realmente probabilidades acotadas entre 0 y 1). En realidad, la expresión (2.42) es un resultado no perturbativo en el que las divergencias que aparecen en el resultado perturbativo han sido renormalizadas de manera natural.

En términos de las probabilidades  $R_n$  la corriente en el límite túnel se puede expresar de una forma muy sencilla como

$$I_0(V) = \frac{2e}{h} \int d\omega \sum_{n=1}^{\infty} n R_n(\omega, V). \quad (2.44)$$

Esta expresión nos dice que la corriente se puede escribir como la suma de las probabilidades de las reflexiones Andreev pesadas por sus respectivas cargas transmitidas<sup>17</sup>. En la figura 2.8 se puede ver una comparación entre el resultado túnel de la ecuación (2.44) y el resultado numérico exacto.

La expresión de la corriente túnel nos permite entender mejor algunas cosas. Por ejemplo, como se puede ver en la figura 2.6 la estructura subarmónica consiste en una serie de saltos abruptos sólo en el régimen túnel, y se va suavizando a medida que la transmisión aumenta. La expresión (2.42) para las probabilidades  $R_n$  nos dice que la probabilidad de una reflexión Andreev es proporcional a las densidades de estados de partida y llegada. Además, en el límite túnel las densidades en los electrodos son realmente las densidades BCS que divergen en los bordes del gap. Esto hace que cuando se abre la posibilidad de una reflexión Andreev gracias al voltaje, nada más hacerlo dé una contribución finita y apreciable, ya que a ese voltaje el proceso comienza y acaba en el borde del gap aumentando así enormemente su probabilidad. Más allá del caso túnel la SGS se suaviza ya que la densidad de estados deja de ser la propia densidad BCS, por el mero de hecho de tener los dos superconductores acoplados. La densidad de estados deja de poseer estas singularidades y la aportación de las reflexiones Andreev no se hace tan brusca al abrirse la posibilidad de las mismas.

Por otra parte, gracias a la expresión túnel podemos entender la aparición en este límite de conductancia negativa en algunos saltos (ver Fig. 2.6(b) y Fig. 2.8). Cuando  $eV = 2\Delta/n$  se abre la posibilidad de una reflexión Andreev de orden  $n$ . Su probabilidad alcanza el máximo precisamente en este voltaje ya que el proceso empieza y acaba en los bordes del gap. Cuando aumenta el voltaje deja de ser posible

<sup>17</sup> En el siguiente capítulo analizaremos la carga de las reflexiones Andreev mediante el análisis de las fluctuaciones de la corriente.



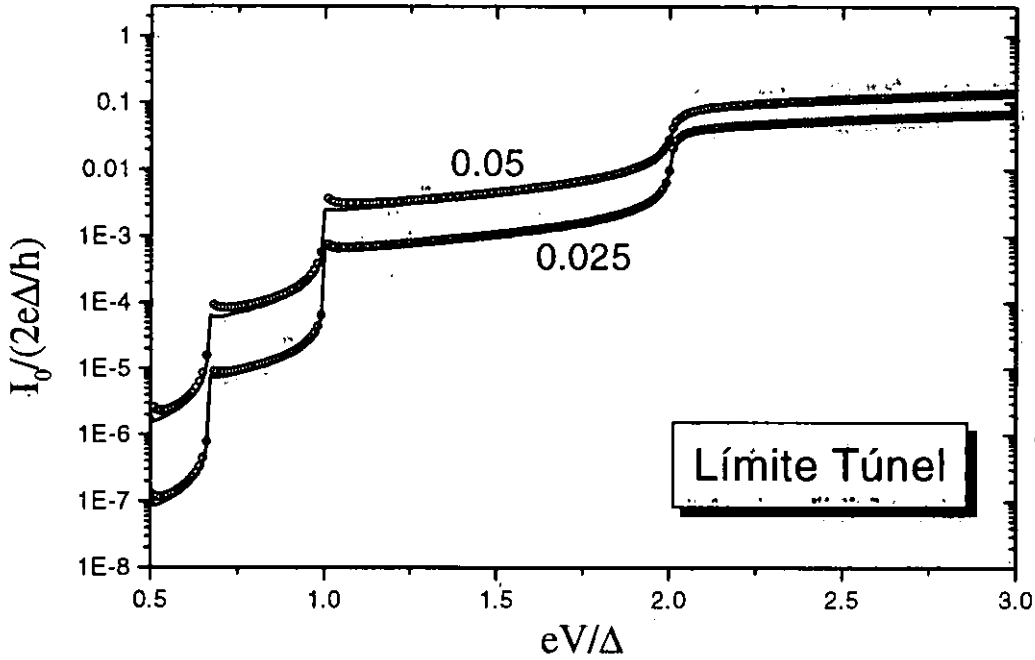


Figura 2.8: Comparación de la expresión túnel (2.44) dada por los círculos abiertos con el resultado exacto representado por líneas continuas para dos transmisiones (nótese la escala logarítmica).

que este proceso tenga lugar entre los dos bordes del gap. De este modo, la corriente disminuye ligeramente dando lugar a la conductancia negativa. Cuando seguimos aumentando el voltaje la corriente vuelve a crecer ya que aumenta la ventana de energías en la que esta reflexión puede tener lugar. Para transmisiones más grandes no se observa conductancia negativa porque se redondea la densidad de estados.

Otra información importante que podemos obtener de la expresión de la corriente en el límite túnel es el valor de los saltos de la corriente,  $\delta I_0^{(n)}$ , en los voltajes  $eV_n = 2\Delta/n$  en dicho límite. Para ello tenemos que evaluar la corriente que aporta una MAR de orden  $n$  al abrirse cuando el voltaje vale  $eV = 2\Delta/n$ , es decir,

$$\delta I_0^{(n)} = \lim_{eV \rightarrow 2\Delta^+/n} \frac{2e}{h} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega n R_n(\omega, V). \quad (2.45)$$

Una forma adecuada de estimar el valor de estos saltos cuando la transmisión tiende a cero es aproximar los denominadores en la expresión (2.42) a uno, es decir,  $D(\omega) \sim 1$ . De este modo, el resultado para los saltos coincide con el que uno obtendría haciendo una expansión perturbativa, como en el caso de la teoría MPT [34, 124]. El resultado de la integral nos da

$$\delta I_0^{(n)} = \frac{e\Delta\alpha^n}{\hbar} \left( \frac{2n}{4^{2n-1}} \right) \left( \frac{n^n}{n!} \right)^2. \quad (2.46)$$

Como vemos la magnitud del salto es proporcional a  $\alpha^n$  ya que se debe a la apertura de una MAR de orden  $n$ . Este resultado coincide con el obtenido en la referencia [126]. En particular, la expresión (2.46) para  $n = 1$  nos da el conocido salto de cuasipartículas  $\delta I_0^{(1)} = \pi e\Delta\alpha/\hbar = \pi\Delta/2eR_N$ , para un voltaje  $eV = 2\Delta$ . Además, la expresión (2.46) nos dice que el cociente entre dos saltos sucesivos en la corriente es proporcional a la transmisión, algo que ha sido comprobado experimentalmente por Post *et al.* [85].

Cuando aumenta la transmisión la visión secuencial, representada por la ecuación (2.44), deja de funcionar debido a la interferencia entre las diversas reflexiones Andreev. Como comentábamos, la estructura subarmónica se suaviza debido a que desaparecen las divergencias en la densidad de estados. El análisis de la corriente se complica al interferir los diversos procesos haciendo que sea imposible obtener resultados analíticos, excepto en el caso de transmisión perfecta, donde la ausencia de reflexión normal en el contacto simplifica las cosas. En este caso ( $\alpha = 1$ ) se puede demostrar, ver Apéndice C para detalles, que la corriente continua adopta la siguiente forma para una temperatura arbitraria

$$I_0 = \frac{2e}{h} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \sum_{m=0}^{\infty} \left[ \prod_{j=1}^m |a_j|^2 \right] \left( 1 - |a_0|^2 |a_{m+1}|^2 \right) \{n_F(\omega) - n_F(\omega + (m+1)eV)\}, \quad (2.47)$$

donde  $a_j \equiv a(\omega + jeV)$  y  $a(\omega)$  es la amplitud de una reflexión Andreev en una interfase N-S con transmisión perfecta dada por

$$a(\omega) = \frac{1}{\Delta} \begin{cases} \omega + i\sqrt{\Delta^2 - \omega^2} & |\omega| \leq \Delta \\ \omega - \text{sign}(\omega)\sqrt{\omega^2 - \Delta^2} & |\omega| \geq \Delta. \end{cases} \quad (2.48)$$

Esta fórmula nos permite apreciar por qué la SGS desaparece en este límite. Cuando se abre la posibilidad de un nuevo proceso (término  $m$ -ésimo en la expresión (2.47)) su probabilidad se incrementa lentamente desde cero, lo que no provoca un salto en la corriente como en el régimen túnel.

La expresión anterior también nos permite estudiar otra de las características más llamativas de la corriente continua, a saber, la saturación de la corriente a voltaje

cero para transmisión perfecta (véase Fig. 2.6). De la expresión (2.47) se deduce que la corriente continua a temperatura cero satura a un valor  $I_0 = (4e/h)\Delta$  cuando  $V \rightarrow 0$ . Este es un resultado que ha sido obtenido por diversos autores [128, 127, 129]. Algo importante a destacar es que el valor finito de la corriente continua en este límite proviene de la contribución de reflexiones Andreev cuyo orden tiende a infinito como  $2\Delta/eV$ , contribución que es finita gracias a que la transmisión es perfecta. Es evidente que en este caso extremo cualquier interacción inelástica que de lugar a una energía de relajación  $\eta$  finita jugará un papel relevante en la determinación de la corriente. Cuando el voltaje sea más pequeño que esta energía  $\eta$ , esta última se convertirá en el cut-off natural de las reflexiones Andreev. En concreto, cuando una reflexión tenga lugar en un tiempo mayor que  $\hbar/\eta$ , la interacción inelástica hará que decaiga y no contribuya a la corriente. En particular, esto provocará que en un contacto real, donde sin duda  $\eta$  es distinto de cero, la corriente continua vaya a cero cuando el voltaje tienda a cero. El análisis detallado del complicado límite  $V \rightarrow 0$  será llevado a cabo en la sección 2.4.3.

Otra característica relevante de la corriente dc, al igual que en el caso N-S, es el exceso de corriente para  $eV \gg 2\Delta$  que se puede calcular analíticamente dentro de nuestro modelo. La principal simplificación en este límite viene del hecho de que sólo la reflexión Andreev de orden más bajo contribuye de forma significativa a la corriente [64]. Esto implica que uno puede truncar el sistema de ecuaciones (2.39) para armónicos  $|n| > 1$ . El sistema resultante se puede resolver explícitamente para  $\hat{T}_{1,0}(\omega)$  y  $\hat{T}_{-1,0}(\omega)$  (ver apéndice C para detalles). Como se muestra en el apéndice el resultado para el exceso de corriente en el contacto S-S se reduce a  $I_{exc}^{SS} = 2I_{exc}^{NS}$  para cualquier transmisión. Este resultado era de esperar ya que en el fondo una unión S-S a voltajes  $eV \gg \Delta$  se comporta como una doble unión N-S. El resultado se reduce en el límite balístico ( $\alpha = 1$ ) a la conocida expresión [125, 62]. Además, algunos autores han señalado la existencia de un exceso de corriente negativo o defecto de corriente para transmisiones pequeñas [68], lo que está en contradicción con el resultado anterior. Sin embargo, uno debería hacer notar que el exceso definido anteriormente es un límite asintótico (sólo válido para  $eV/\Delta \rightarrow \infty$ ). Cuando se tienen en cuenta correcciones del orden  $\Delta/eV$  uno realmente puede tener un defecto de corriente en lugar de un exceso para transmisiones pequeñas. Así por ejemplo, en la figura 2.9 mostramos la comparación entre el exceso dado por la fórmula exacta y el resultado numérico para  $eV = 6\Delta$ . Como se puede observar en el inset hay un defecto para  $\alpha \ll 1$ . Además, a esto se le puede sumar los efectos de calentamiento que comentábamos para el caso N-S.

Hasta ahora hemos limitado el estudio de la estructura subarmónica al caso de temperatura cero. A continuación comentaremos brevemente como se modifica dicha estructura por efecto de la temperatura. En la figura 2.10 se muestra la evolución en unidades reducidas de la SGS con la temperatura para diversas transmisiones. En el

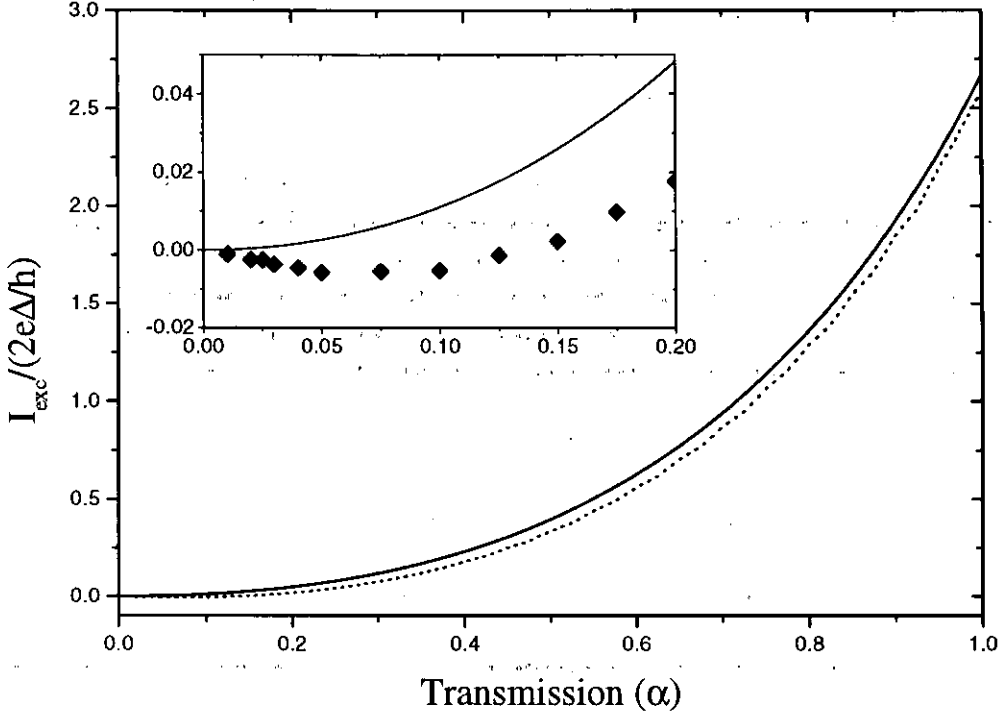


Figura 2.9: Exceso de corriente a temperatura cero en un contacto S-S como función de la transmisión. La línea continua representa el resultado exacto obtenido como límite asintótico. La línea de puntos corresponde al exceso de corriente calculado numéricamente para  $eV = 6\Delta$ . En el inset se muestra ampliada la región de transmisiones pequeñas donde se puede apreciar que el resultado numérico (representado por diamantes) muestra un defecto de corriente cuando la transmisión tiende a cero.

panel (a) vemos como la temperatura suaviza progresivamente la SGS e incrementa la corriente para transmisiones pequeñas. Esto es una simple consecuencia de la excitación térmica de las quasipartículas. Por otra parte, vemos que para transmisiones intermedias la estructura dentro del gap apenas se modifica por efecto de la temperatura (ver paneles (b) y (c)). A transmisión perfecta el efecto de la temperatura es el de reducir ligeramente la corriente, especialmente a voltajes pequeños (ver panel (d)). Esto se debe a que las quasipartículas que sufren las reflexiones Andreev múltiples, llegan a estados que a temperatura cero estarían vacíos, y a temperatura finita tienen una cierta probabilidad de estar ocupados, haciendo que se reduzca la corriente. Decir por último, que en la Ref. [129] se puede encontrar un análisis deta-

llado de la estructura subarmónica para contacto balístico asimétrico a temperatura arbitraria.

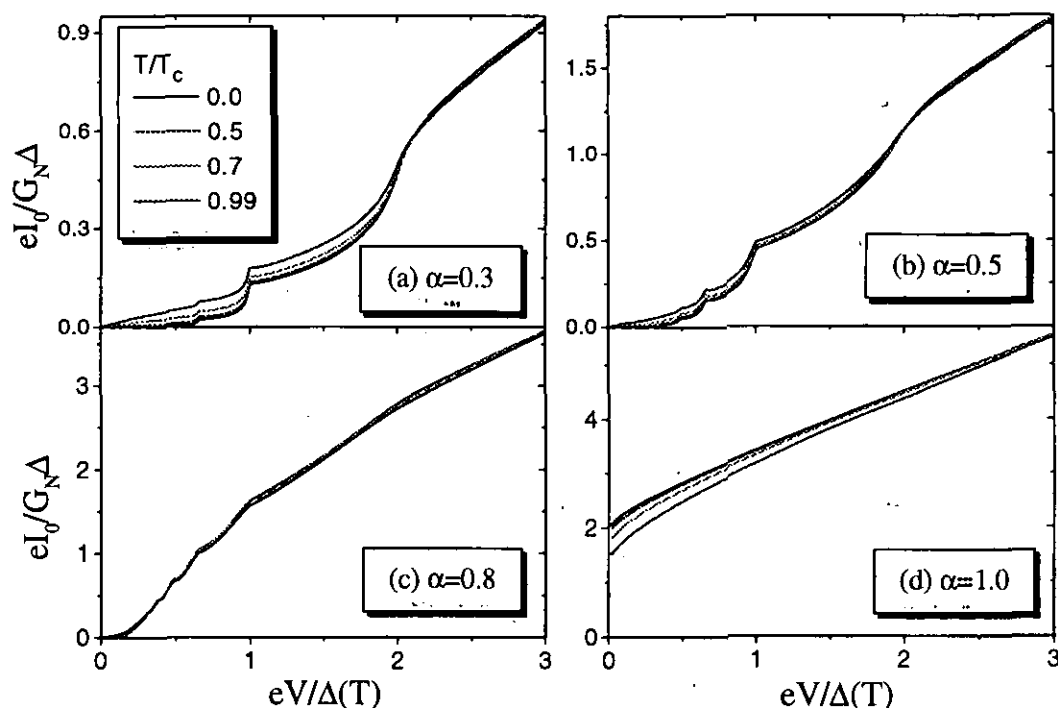


Figura 2.10: Características I-V para para diversas transmisiones y temperaturas. La temperatura está en unidades de la temperatura crítica y el voltaje está normalizado al gap a la temperatura correspondiente.

Dado el interés experimental que posee la corriente continua dedicaremos el resto de esta subsección a hacer una comparación detallada de nuestros resultados con los de diversas teorías. Como dijimos hay diversos trabajos en los que se ha analizado la características I-V para cualquier transmisión del contacto. Probablemente el modelo más conocido es el OTBK [64] comentado en el capítulo anterior. Durante la última década este modelo ha alcanzado el status de la descripción más completa de un SQPC. Si bien debemos elogiar sus méritos, como el de señalar el papel crucial de las reflexiones Andreev múltiples, su origen semiclásico arroja algunas dudas.

En la figura 2.11 mostramos la comparación de la corriente continua obtenida con el modelo OTBK (extraído de la Ref. [68]) y nuestros resultados para un amplio rango de transmisiones. Como se puede ver las diferencias son muy claras en la propia

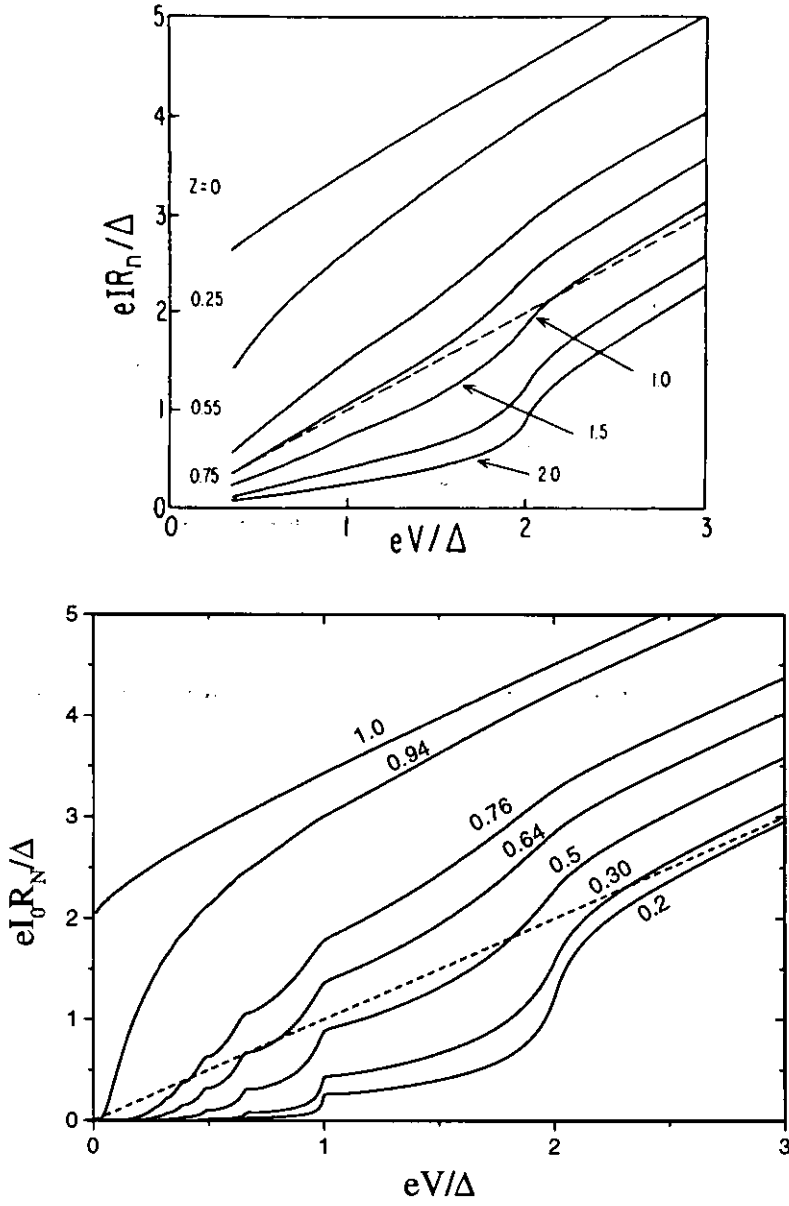


Figura 2.11: Comparación de las características I-V entre el modelo OTBK (panel superior) [68] y nuestra teoría (panel inferior) para diversas transmisiones. En ambos casos la línea discontinua indica el caso normal.

corriente y no hay necesidad de recurrir a la conductancia. Vemos que en general la SGS obtenida con nuestro modelo microscópico es mucho más pronunciada. Ambos modelos coinciden exclusivamente para el caso de transmisión perfecta. En nuestra opinión, las discrepancias se deben a que en el modelo OTBK un contacto S-N-S se trata como dos contactos N-S en serie, de modo que la probabilidad de un proceso múltiple es el producto de las probabilidades de los procesos que tienen lugar en cada interfase, despreciando la posibilidad de que una cuasipartícula interfiera consigo misma. Esto tan sólo es válido en ausencia de reflexión normal en el contacto, lo que explica que ambos modelos sólo coincidan cuantitativamente en el caso de transmisión perfecta. Así pues, la conclusión que extraemos de esta comparación es que para describir correctamente el transporte en un SQPC se necesita una *descripción coherente y puramente mecanocuántica*.

Otra teoría destacable es la desarrollada por Arnold [71] y comentada en el capítulo anterior. La comparación entre los resultados de la figura 1.11 y la figura 2.6 nos muestra el acuerdo cualitativo entre ambas teorías.

Por último, haremos referencia a los resultados obtenidos por Averin y Bardas [127] usando el formalismo de scattering. Estos autores llevaron a cabo de forma independiente a la nuestra una descripción del efecto Josephson ac en un contacto de un único canal. En la figura 2.12 se muestra la componente continua de ambas teorías para diversas transmisiones. Como se puede apreciar ambos modelos nos dan cuantitativamente la misma descripción del transporte en estos sistemas, algo que no es de extrañar ya que en ambos casos se consideran los mismos ingredientes físicos. Decir además, que las estas características I-V han sido obtenidas posteriormente por Bratus *et al.* [130] utilizando también el formalismo de scattering.

## 2.4.2 Corriente alterna

Este apartado está dedicado al estudio de las componentes alternas de la corriente. El algoritmo descrito al comienzo de la sección 2.4 nos permite una evaluación eficiente de las componentes ac de la corriente. Para el siguiente análisis descomponemos la corriente, Ec. (2.33), en su parte disipativa  $I_D$  y no disipativa  $I_S$ <sup>18</sup> dadas respectivamente por

$$I_D = I_0 + \sum_{m=1}^{\infty} I_m^D \cos(m\phi(\tau)\tau) \quad (2.49)$$

y

$$I_S = \sum_{m=1}^{\infty} I_m^S \sin(m\phi(\tau)\tau), \quad (2.50)$$

<sup>18</sup> Pronto quedará claro por qué llamamos de esta forma a estas dos contribuciones.

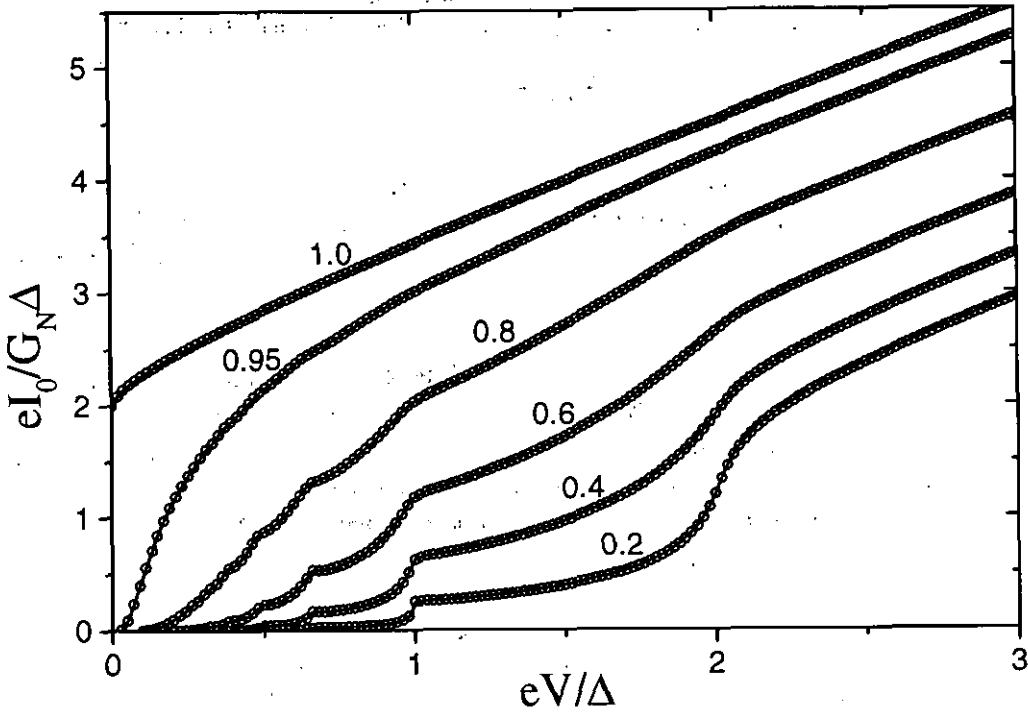


Figura 2.12: Comparación de las características I-V entre el modelo de Averin y Bardas [127] (círculos abiertos) y nuestra teoría (líneas continuas) para diversas transmisiones.

donde  $I_m^D = 2\text{Re}(I_m)$  y  $I_m^S = -2\text{Im}(I_m)$ .

Debido a la inclusión de los procesos de todo orden aparecen en la corriente todos los armónicos de la frecuencia Josephson, a diferencia de la teoría túnel. Es fácil ver que la contribución de orden más bajo al armónico  $m$  va como  $\alpha^m$ . Los resultados obtenidos para las tres primeras componentes  $I_m^D$  y  $I_m^S$  se representan en la figuras 2.13 y 2.14. Como se puede ver, estas componentes también muestran estructura subarmónica, si bien más complicada que en el caso de la corriente continua. Además estas componentes se hacen exponencialmente pequeñas para voltajes mayores que  $\Delta/n$ . Por el contrario, cuando  $eV < \Delta/n$  el decaimiento de las componentes alternas con  $n$  es mucho más lento. El análisis de ordenes más altos revela un decaimiento para  $eV < \Delta/n$  cercano a una ley  $1/n$ . Como consecuencia de esta ley, uno se ve forzado a tomar un número cada vez mayor de componentes en cuenta para describir adecuadamente el comportamiento a voltajes pequeños. Este es un objetivo que abordaremos en la siguiente subsección.



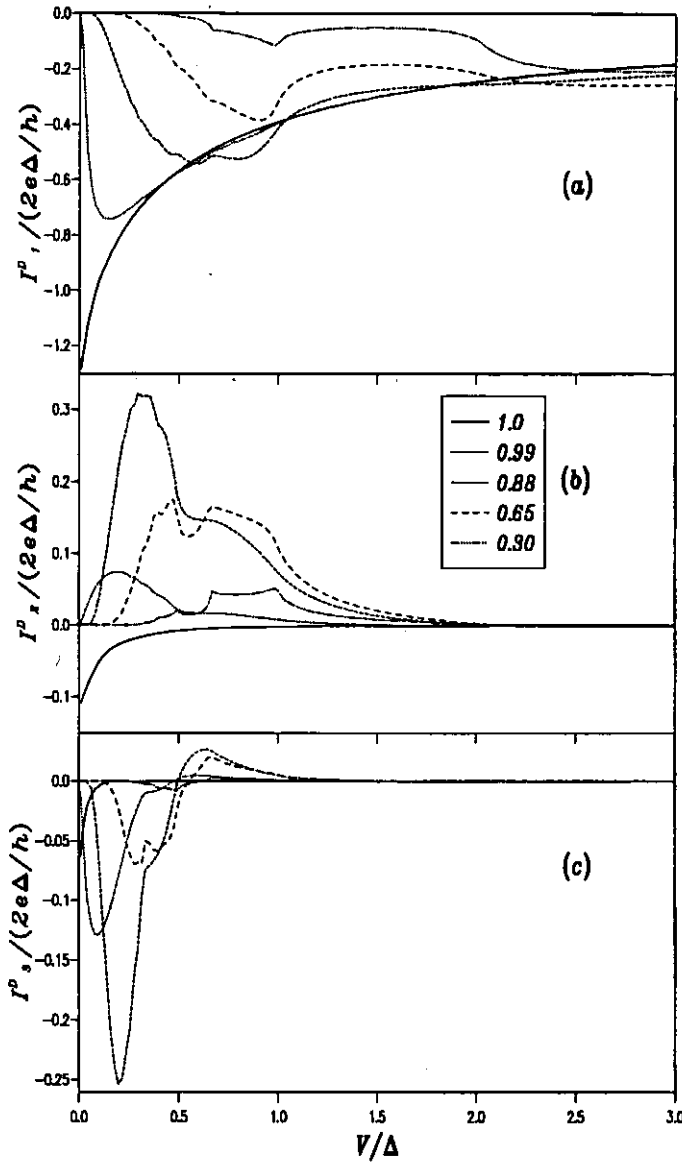


Figura 2.13: Las tres primeras componentes alternas de la corriente disipativa para diferentes valores de la transición normal a temperatura cero.

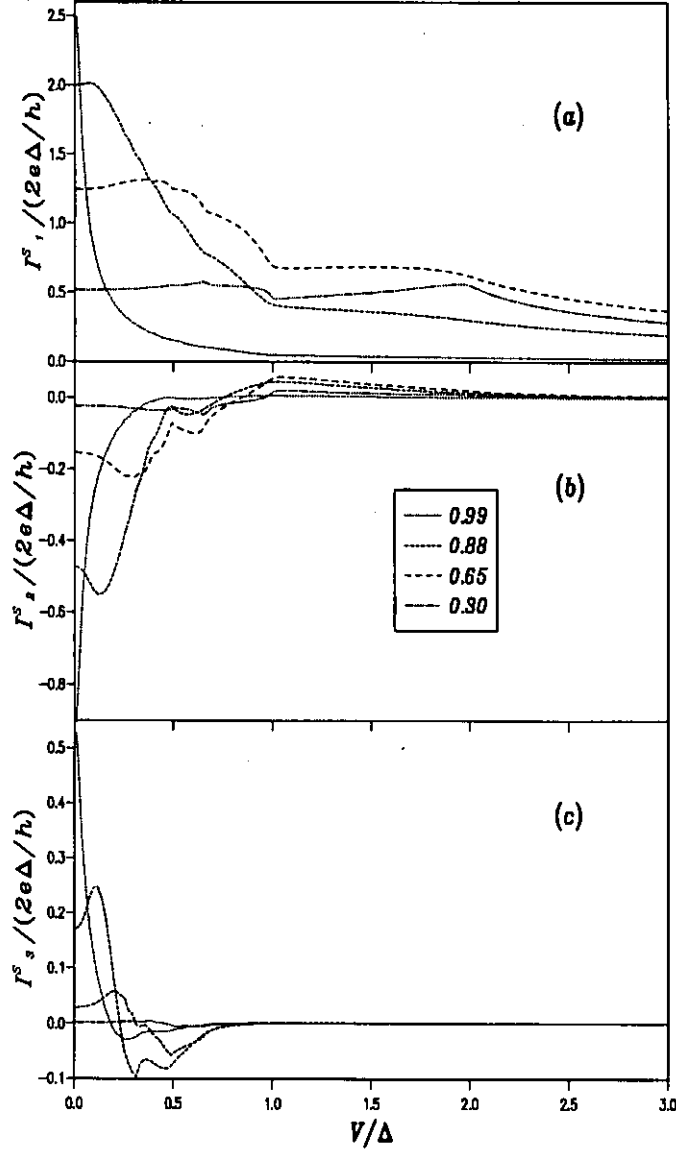


Figura 2.14: Las tres primeras componentes alternas de la corriente no disipativa para diferentes valores de la transición normal a temperatura cero.

Comentemos brevemente algo acerca de la observabilidad de estas componentes alternas. Debido a su rápida oscilación con el tiempo, no se observan experimentalmente en una medida directa de las características I-V. Tan sólo se pueden poner de manifiesto de forma directa en el caso de  $eV \rightarrow 0$ , ya sea en la supercorriente (componentes senoidales) o en la conductancia lineal (componentes cosenoidales) como veremos más adelante. La forma tradicional en la que se han puesto de manifiesto las componentes alternas en una unión Josephson ha sido a través de la aplicación de una radiación al contacto. Como es bien sabido, la corriente continua se modifica por la aplicación de una radiación laser monocromática apareciendo los conocidos escalones de Shapiro [27, 21]. En una unión túnel superconductora cada vez que se da la condición  $\omega_0 = m\omega_r$ , donde  $\omega_0 = 2eV/\hbar$  es la frecuencia Josephson,  $\omega_r$  es la frecuencia de la radiación aplicada y  $m$  es un número entero, aparece un escalón en la corriente continua. Las alturas de los escalones de Shapiro dependen de las componentes alternas de la corriente [21], que en el caso de una unión túnel se reducen al primer armónico. En el caso de un contacto puntual como el que analizamos, al aplicar la radiación aparecerían en principio un mayor número de escalones respondiendo a la relación  $\omega_0 = (m/n)\omega_r$  con  $m$  y  $n$  enteros, y sus alturas dependerán de la forma explícita de las componentes alternas, en este caso todos los armónicos de la frecuencia fundamental. Esta sería sin duda una buena forma de comprobar nuestras predicciones acerca de las componentes alternas y esperamos desarrollarlo en detalle en un futuro cercano.

### 2.4.3 Límite de voltajes pequeños ( $eV \ll \Delta$ )

En esta sección nos concentraremos en el límite  $eV/\Delta \rightarrow 0$ , que resulta exhibir una notable variedad de regímenes dependiendo del valor de los diversos parámetros  $\alpha\Delta$ ,  $eV$  y la energía de relajación  $\eta$ . Cuando  $eV \rightarrow 0$ , las componentes alternas oscilan cada vez más despacio hasta que a voltaje estrictamente cero todas colapsan para dar lugar a la supercorriente. Son muchas las preguntas que surgen cuando uno estudia este límite: ¿cómo pasa la corriente de su forma disipativa ( $I_0$ ) a la rama de supercorriente a  $V = 0$ ?, ¿pasa antes por un régimen lineal?, si es así, ¿cómo cambia la conductancia con la fase?, ¿lo hace como en la teoría túnel tradicional?, ¿qué podemos decir acerca del antiguo "problema del  $\cos\phi$ "? Trataremos en esta sección de responder algunas de estas preguntas en el transcurso del análisis de este límite.

Como hemos comentado la principal dificultad para obtener resultados cuantitativos en este límite es el hecho de que el orden de las reflexiones Andreev que contribuyen a la corriente aumenta como  $\Delta/eV$  al decrecer  $V$ . Además, las amplitudes de estos procesos no decaen cuando  $(V, \eta) \rightarrow 0$ , provocando la aparición de divergencias en la expansión perturbativa en el acoplamiento  $\hat{t}$ . De nuevo, una suma completa de la serie perturbativa es imprescindible para regularizar estas divergen-

cias. Una dificultad adicional, que comentaremos más adelante, surge del hecho de que los límites  $V \rightarrow 0$  y  $\eta \rightarrow 0$  no conmutan.

Cuando aumenta el orden de una reflexión múltiple Andreev hay dos posibles cut-offs para estos procesos, aparte claro está de la propia transmisión del contacto. Por un lado, está el voltaje aplicado y por otro la energía de relajación  $\eta$  asociada a procesos inelásticos. Cuando el voltaje es suficientemente grande una MAR acaba fuera del gap de modo que su probabilidad se reduce considerablemente. Otra posibilidad es que las MARs decaigan debido a procesos inelásticos en el interior de los electrodos. Si el tiempo que se necesita para que una MAR tenga lugar es mayor que  $\hbar/\eta$ , entonces esta decaerá antes de finalizar el proceso. Dependiendo de cual sea el mecanismo efectivo de damping podemos tener dos regímenes: el caso de  $(eV/\Delta \rightarrow 0)$  con  $\eta$  finito, analizado en nuestros trabajos [111]; y el caso de  $(eV/\Delta \rightarrow 0)$  con  $\eta$  despreciable analizado por Averin y Bardas [127]. En esta sección analizaremos en detalle los principales resultados para ambos regímenes y las condiciones para su observación en un SQPC real.

### Régimen Lineal

En el caso en el que  $eV/\Delta \rightarrow 0$  con  $\eta > eV$ , la energía de relajación se convierte en el mecanismo de damping que controla las MARs. En este caso, se puede linealizar con respecto al voltaje la expresión de la corriente (2.38) separada en sus componentes disipativa y no disipativa. La expresión lineal se obtiene expandiendo las funciones de Fermi que aparecen en la funciones  $g^{+,-}$  a primer orden en  $eV$ . Haciendo esto y después de un poco de álgebra (ver apéndice C para detalles) obtenemos <sup>19</sup>

$$\begin{aligned} I_0 &= \frac{2e^2}{h} \beta V \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \operatorname{sech}^2\left(\frac{\beta\omega}{2}\right) \sum_{n=\text{odd}>0} n \operatorname{Re} \left\{ \operatorname{Tr} \left( \hat{\sigma}_z \hat{T}_n^{\dagger} (\hat{g}_0^a - \hat{g}_0^r) \hat{T}_n^a \hat{g}_0^a \right) \right\} \\ I_m^D &= \frac{2e^2}{h} \beta V \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \operatorname{sech}^2\left(\frac{\beta\omega}{2}\right) \sum_{n=\text{odd}>0} n \operatorname{Re} \left\{ \operatorname{Tr} \left( \hat{\sigma}_z \left[ \hat{T}_{n+m}^{\dagger} + \hat{T}_{n-m}^{\dagger} \right] (\hat{g}_0^a - \hat{g}_0^r) \hat{T}_n^a \hat{g}_0^a \right) \right\} \\ I_m^S &= \frac{8e}{h} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega n_F(\omega) \sum_{n=\text{odd}>0} \operatorname{Im} \left\{ \operatorname{Tr} \left( \hat{\sigma}_z \left[ \hat{T}_{n+m}^{\dagger} - \hat{T}_{n-m}^{\dagger} \right] (\hat{g}_0^a - \hat{g}_0^r) \hat{T}_n^a \hat{g}_0^a \right) \right\}, \quad (2.51) \end{aligned}$$

donde  $\beta = 1/k_B T$ , hemos vuelto a simplificar la notación:  $\hat{T}_n \equiv \hat{T}_{n0}$  y ahora las funciones de Green de los electrodos desacoplados y los hopping renormalizados están evaluados a voltaje cero. De este modo, la ecuación anterior nos dice que la corriente en el régimen lineal adopta la forma:  $I(\tau) = I_S(\phi) + G(\phi)V$ , donde  $I_S(\phi)$  nos da la supercorriente a  $V = 0$  y  $G(\phi)$  es la conductancia de este régimen lineal. Recordemos que en la teoría túnel standard (ver capítulo 1), la conductancia tiene

<sup>19</sup>Nótese que ahora expresamos la corriente exclusivamente en términos de los hoppings avanzados.

la forma  $G(\phi) = (1 + \epsilon \cos \phi)$ . El objetivo será obtener las expresiones analíticas de estos dos términos.

Como comentaremos más adelante, de acuerdo con el valor de  $\eta$  y de la transmisión normal  $\alpha$ , se pueden identificar dos subregímenes dentro del régimen lineal: el régimen débilmente amortiguado (WDR) <sup>20</sup> para el que  $\eta \ll \alpha\Delta$ , y un caso fuertemente amortiguado (SDR) <sup>21</sup>, donde  $\eta \gg \alpha\Delta$ . Para el caso más interesante del régimen débilmente amortiguado se puede demostrar que la serie perturbativa para la corriente está constituida por términos que divergen cada vez más fuerte en el límite  $eV \rightarrow 0$ . Es fácil ver que la contribución a la corriente al orden  $t^{2n}$ ,  $n \geq 2$ , diverge como  $\sim t^{2n}/\eta^{n-1}$  (en comparación con el caso túnel que lo hace como  $t^2 \ln \eta$ ). Este resultado es consecuencia de la creciente aportación que proviene de los bordes del gap BCS. Por tanto, *una respuesta correcta sólo se puede obtener, una vez más, por medio de una expansión perturbativa infinita.*

Dentro de nuestro formalismo, es posible obtener resultados analíticos en el límite de voltajes pequeños ya que la matriz de transferencia  $\hat{z}^\pm(\omega)$  (ver Ec. (2.41)) tiende a una cantidad escalar que tiene la forma de un factor de fase en el WDR. Como se muestra en el apéndice C para  $(\eta, V) \rightarrow 0$  se encuentra que

$$\hat{z}^\pm(\omega) = z(\omega)e^{i\varphi(\omega)}, \quad \Delta\sqrt{1-\alpha} \leq |\omega| \leq \Delta, \quad (2.52)$$

donde

$$\varphi(\omega) = \arcsin \left( \frac{2}{\alpha\Delta^2} \sqrt{\Delta^2 - \omega^2} \sqrt{\omega^2 - (1-\alpha)\Delta^2} \right). \quad (2.53)$$

Como las múltiples reflexiones Andreev se generan por la sucesiva aplicación de  $\hat{z}(\omega)$ , la ecuación (2.40) indica que estos procesos no decaen en este límite dentro del gap. Esta serie infinita de MARs da lugar a los conocidos estados ligados de un SQPC a  $V = 0$  [54, 131, 97]. Como se muestra en el apéndice C, las posiciones de estos estados se determinan por la condición  $\varphi(\omega) = \phi$ , de modo que aparecen en el interior del gap en posiciones  $\omega_s$  dadas por [54, 131, 97]

$$\omega_s = \pm\Delta\sqrt{1 - \alpha \sin^2(\phi/2)}. \quad (2.54)$$

Como hemos venido diciendo, en el régimen lineal uno puede distinguir dos regímenes de acuerdo al valor de  $\eta/\alpha\Delta$ . El caso  $\eta/\alpha\Delta \ll 1$  corresponde a una situación donde las MARs son débilmente amortiguadas y dan la contribución esencial a la corriente. Este es además el caso más habitual salvo para  $\alpha \ll 1$ . Para ilustrar la contribución dominante de los procesos dentro del gap en el WDR, presentamos en la figura 2.15 la densidad de corriente correspondiente a la componente continua  $I_0$

<sup>20</sup>WDR corresponde a weakly damped regime.

<sup>21</sup>SDR corresponde a strongly damped regime.

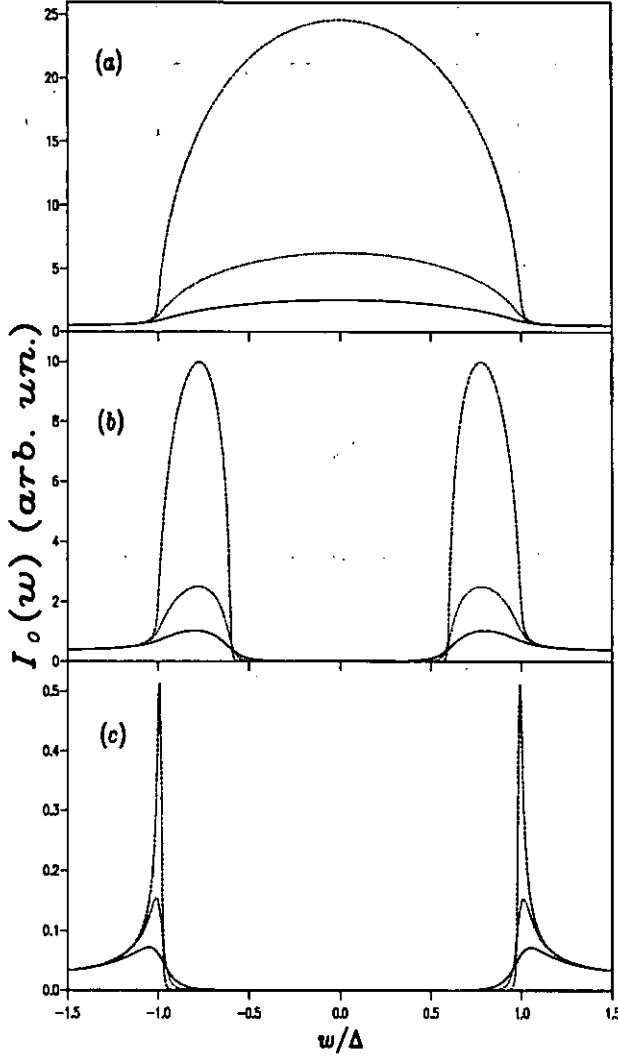


Figura 2.15: Densidad de corriente para la componente continua  $I_0$  dentro del régimen lineal. (a), (b) y (c) corresponden a valores de la transmisión  $\alpha = 1, 0.65$  and  $0.04$ , respectivamente. En todos los casos la línea continua corresponde a  $\eta/\Delta = 1/10$ , la línea de puntos a  $\eta/\Delta = 1/25$  y la línea a trazos a  $\eta/\Delta = 1/100$ . El factor térmico  $\text{sech}^2(\beta\omega/2)$  (ver Ec.(2.51)) ha sido extraído de la corriente.

para tres valores de la transmisión. Uno puede observar tres características importantes en esta figura: primero, la densidad de corriente dentro del gap aumenta como  $\sim 1/\eta$  dando la contribución más importante en el WDR. Segundo, hay una región dentro del gap de anchura  $2\Delta\sqrt{1-\alpha}$  en la que la densidad de corriente se anula. Finalmente, en la figura 2.15(c) uno puede observar que la contribución del continuo fuera del gap se vuelve importante cuando  $\alpha < \eta/\Delta$ . En el límite  $\eta/\alpha\Delta \gg 1$  se alcanza un segundo subrégimen donde la contribución de las MARs se reduce y la corriente pasa a ser dominada por los procesos de túnel de cuasipartículas. Más adelante analizaremos en detalle la transición entre ambos regímenes.

Para identificar en qué régimen se va a encontrar un SQPC real, necesitamos una estimación de  $\eta$ . En la ref. [120]  $\eta$  se estima a partir de la interacción electrón-fonón y resulta ser una pequeña fracción del gap para un superconductor tradicional. Por tanto, nuestra teoría predice que un SQPC real generalmente se encontrará en el WDR, excepto para transmisiones extremadamente pequeñas.

En el caso más interesante del WDR, se puede demostrar que la suma de todos los armónicos da lugar a los mencionados estados ligados ( $\omega_s$ ) dentro del gap, y que en este caso transportan toda la corriente. Como se muestra en el apéndice C tras algebra laboriosa se lleva a la siguiente expresión para la supercorriente  $I_S(\phi)$  y la conductancia lineal  $G(\phi)$  como función de la temperatura y de la transmisión del contacto

$$I_S(\phi) = \frac{e\Delta}{2\hbar} \frac{\alpha \sin \phi}{\sqrt{1 - \alpha \sin^2(\phi/2)}} \tanh\left(\frac{\beta|\omega_s|}{2}\right) \quad (2.55)$$

y

$$G(\phi) = \frac{2e^2}{h} \frac{\pi}{16\eta} \left[ \frac{\Delta \alpha \sin \phi}{\sqrt{1 - \alpha \sin^2(\phi/2)}} \text{sech}\left(\frac{\beta|\omega_s|}{2}\right) \right]^2 \beta V, \quad (2.56)$$

donde  $\omega_s$  es la posición de los estados ligados dentro del gap y  $\beta = 1/k_B T$ .

Comenzaremos comentando la expresión para la supercorriente como función de la fase superconductora  $I_S(\phi)$ . En la ecuación (2.55) se recupera el resultado ya conocido para la supercorriente. Esta expresión interpola entre los resultados de Ambegaokar-Baratoff [19] para el límite túnel (ver Ec. (1.2)) y la de Kulik-Omelyanchuk para el caso balístico ( $\alpha = 1$ ) [54] (ver Ec.(1.6)). El caso general de transmisión arbitraria fue obtenido por primera vez por Haberkorn *et al.* [132] y posteriormente por diversos autores [70, 133, 131, 134, 108]. Beenakker generalizó este resultado al caso de un potencial arbitrario en el cuello para un número cualquiera de canales [97]. En la figura 2.16 mostramos este resultado clásico de  $I_S(\phi)$  para diversas transmisiones normales del contacto.

Como se puede ver en la figura 2.16 a medida que la transmisión aumenta  $I_S(\phi)$  se aleja de la forma senoidal que posee en túnel. Si bien este resultado es cono-

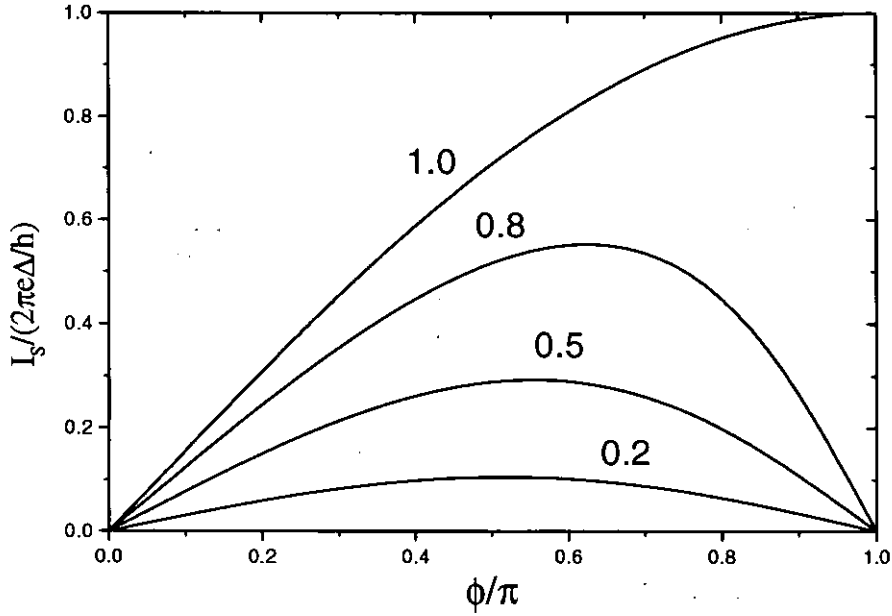


Figura 2.16: Relación corriente-fase en un contacto S-S a temperatura cero para distintas transmisiones. La corriente está normalizada a la corriente crítica  $I_C = e\Delta/\hbar$ .

cido desde hace tiempo, la primera observación de una relación corriente-fase que se aleja de la forma senoidal de túnel ha tenido lugar hace muy poco. En un precioso experimento, utilizando contactos atómicos diseñados con la técnica de las uniones de rotura, Koops *et al.* [135] midieron la característica corriente-fase en un “anillo” superconductor. Esta mostraba a bajas temperaturas un comportamiento claramente no sinusoidal con un máximo en fases comprendidas entre  $\pi/2$  y  $\pi$ . Si bien los estos resultados experimentales están relativamente bien descritos por las teorías balísticas para un SQPC, aún se observan desviaciones. Dichas discrepancias se pueden deber a varios factores. En primer lugar, se debe tener en cuenta el ruido térmico intrínseco presente en el contacto, como señalaron los propios autores del experimento. En segundo lugar, cualquier comparación cuantitativa entre teoría y experimento debe pasar por conocer la distribución de transmisiones del contacto, algo que en aquel momento no se sabía determinar. En este sentido creemos que el estudio de la característica corriente-fase en contactos puntuales cuánticos es un problema que merece una investigación más exhaustiva.

El cálculo que hemos detallado anteriormente supuso la primera vez que se ob-



tenía el efecto Josephson dc partiendo del caso de voltaje finito. De este modo, hemos tenido la oportunidad de comprobar como dicho efecto surge de la suma infinita de reflexiones Andreev a voltaje cero. En definitiva, podemos decir que el efecto Josephson no es más que otra manifestación de las reflexiones múltiples Andreev.

Comentemos el resultado novedoso de la ecuación (2.56) para la conductancia lineal  $G(\phi)$ . Podemos ver en primer lugar que la dicha conductancia depende de  $\eta$  como  $1/\eta$ , es decir, es proporcional al número de MARs que tienen lugar antes de que las cuasipartículas sean dispersadas. Esta es la dependencia que uno espera,  $G \sim \tau_{in}$ , donde  $\tau_{in} \equiv \hbar/\eta$ , como en el modelo de Drude, en contraposición con la divergencia túnel ( $\ln(\eta/eV)$ ). Además vemos la dependencia  $\alpha^2$  en la ecuación (2.56) que nos indica que las MARs dominan sobre los procesos de cuasipartículas.

Nuestra teoría da una conductancia lineal dependiente de la fase que se desvía considerablemente del resultado túnel. En el límite de transmisión pequeña predice  $G(\phi) \sim 1 - \cos(2\phi)$ , en lugar de  $G(\phi) \sim 1 + \epsilon \cos(\phi)$  de la teoría túnel standard (ver capítulo 1). Por tanto, la conductancia de la teoría túnel no se recupera nunca en el WDR. Por otra parte, con valores cada vez más grandes de  $\eta$  las MARs decaen (la función  $z(\omega)$  ya no es un factor de fase, sino que decae exponencialmente con  $\eta$ ). Eventualmente, cuando  $\eta \gg \alpha\Delta$  sólo el orden más bajo contribuye a la corriente y se recupera la teoría túnel. Las figuras 2.17(a) y 2.17(b) ilustran de forma explícita la transición del WDR al SDR, permitiéndonos establecer de forma precisa la validez de la expresión (2.56) para  $G(\phi)$ . En la figura 2.17(a) se muestra el cociente entre la conductancia lineal exacta, obtenida numéricamente, y la expresión analítica de la ecuación (2.56), como función de  $\eta/\Delta$  para diversos valores de  $\alpha$ . Como se puede observar, este cociente tiende a la unidad para  $\eta/\Delta$  suficientemente pequeño, dentro del rango donde  $\eta < \alpha\Delta$ . Por otra parte, la validez de la teoría túnel tradicional en el SDR se ilustra en la figura 2.17(b), donde se representa el cociente entre el resultado numérico exacto y la teoría túnel ( $O(t^2)$ ) frente a  $\eta/\Delta$ . En esta figura se puede ver claramente que la teoría túnel sólo es válida para transmisiones suficientemente pequeñas, con tal que  $\alpha \ll \eta/\Delta$ . En un contacto real, donde  $\eta \ll \Delta$ ,  $G(\phi)$  es válido con tal que no se tenga  $\alpha \ll 1$ .

Es importante mencionar que la fuerte dependencia de la corriente disipativa con una energía de relajación fue señalado por diversos autores en los años setenta. Este hecho fue usado para intentar obtener un acuerdo entre la teoría túnel y los experimentos. La discrepancia, ampliamente comentada en el capítulo 1, se conoce con el nombre del *problema del cos( $\phi$ )* [21]. Sin embargo, como hemos visto anteriormente, cuando se cumple la condición  $\eta < \alpha\Delta$ , la teoría túnel no se puede recuperar.

Otro límite interesante de la expresión (2.56) corresponde al caso balístico ( $\alpha = 1$ ). Cuando  $T \sim T_C$ ,  $G(\phi)$  se comporta como  $1 - \cos(\phi)$ , en acuerdo con el resultado de Zaitsev [125]. Sin embargo, la dependencia más inusual de  $G(\phi)$  aparece para valores altos de la transmisión y bajas temperaturas ( $k_B T < \Delta$ ). Esto se ilustra en

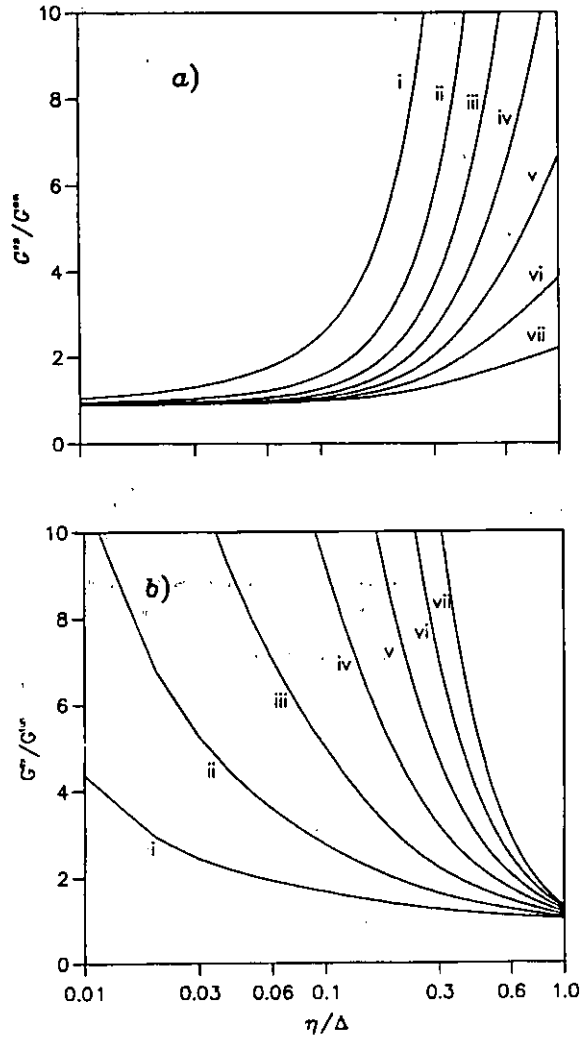


Figura 2.17: Transición entre el régimen WDR y el SDR. Cociente entre la conductancia numérica exacta y: (a) la expresión analítica dada en la ecuación (2.56); y (b) la conductancia en la teoría túnel standard, frente a  $\eta/\Delta$ . Los valores considerados de  $\alpha$  son: i) 0.15, ii) 0.48, iii) 0.64, iv) 0.78, v) 0.88, vi) 0.95 and vii) 0.99. En todos los casos la fase es la correspondiente a la máxima supercorriente.

la figura 2.18, donde se representa  $G(\phi)$  para dos temperaturas y valores crecientes de la transmisión.

El único experimento que conocemos donde se mide la dependencia completa de

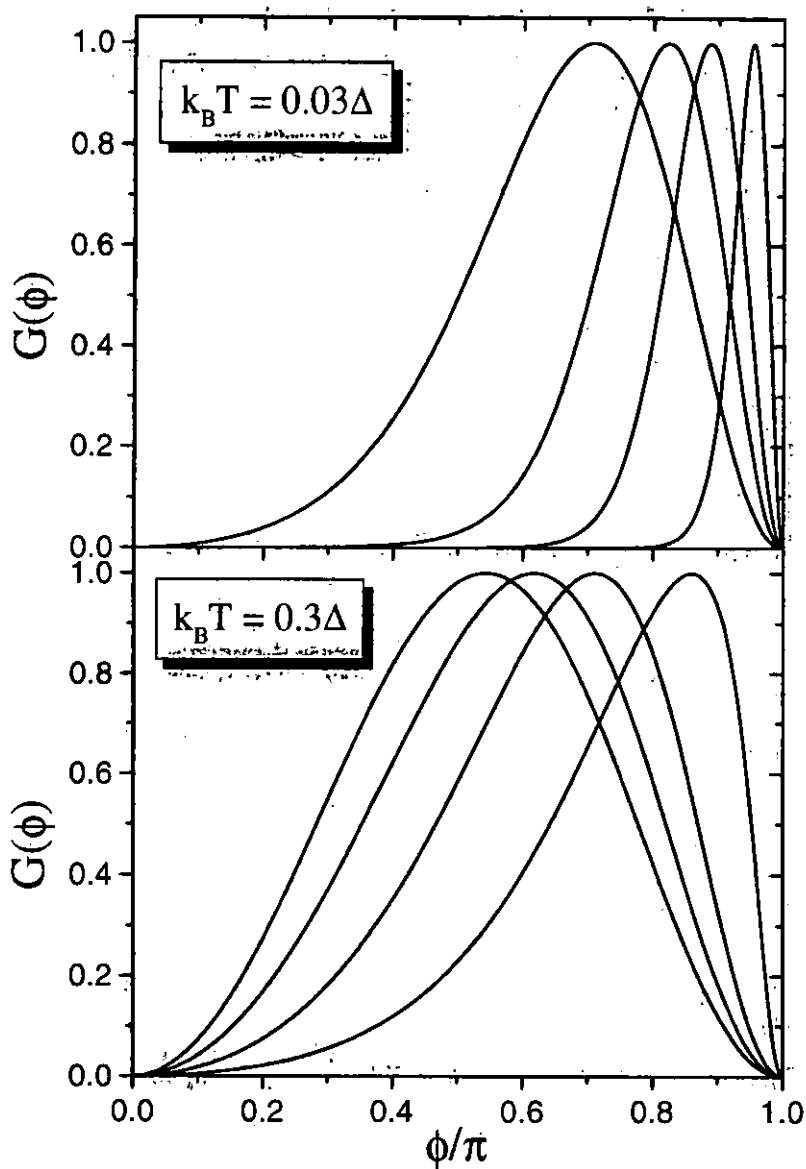


Figura 2.18: Conductancia lineal como función de la fase según la Ec. (2.56) para dos temperaturas diferentes y transmisión normal creciente de izquierda a derecha: 0.2, 0.5, 0.8 y 0.99. La conductancia está normalizada a su máximo para cada transmisión.

la conductancia con la fase es el de Rifkin y Deaver [42]. Su medida se desvía de una forma tipo  $\cos(\phi)$  (ver Fig. 1.7) siendo prácticamente despreciable para pequeños valores de  $\phi$  y exhibiendo un rápido crecimiento alrededor de  $\phi \sim \pi/2$ . En la figura 2.19 hemos tratado de hacer una comparación entre el resultado del experimento de Rifkin y Deaver y nuestros resultados teóricos. Como el experimento fue realizado en un contacto puntual con muchos canales, para hacer una comparación incluimos curvas con diversas transmisiones. En ambos casos  $G(\phi)$  muestra una asimetría con respecto a  $\phi = \pi/2$  en contraste con la forma  $\cos(\phi)$  de la teoría túnel.

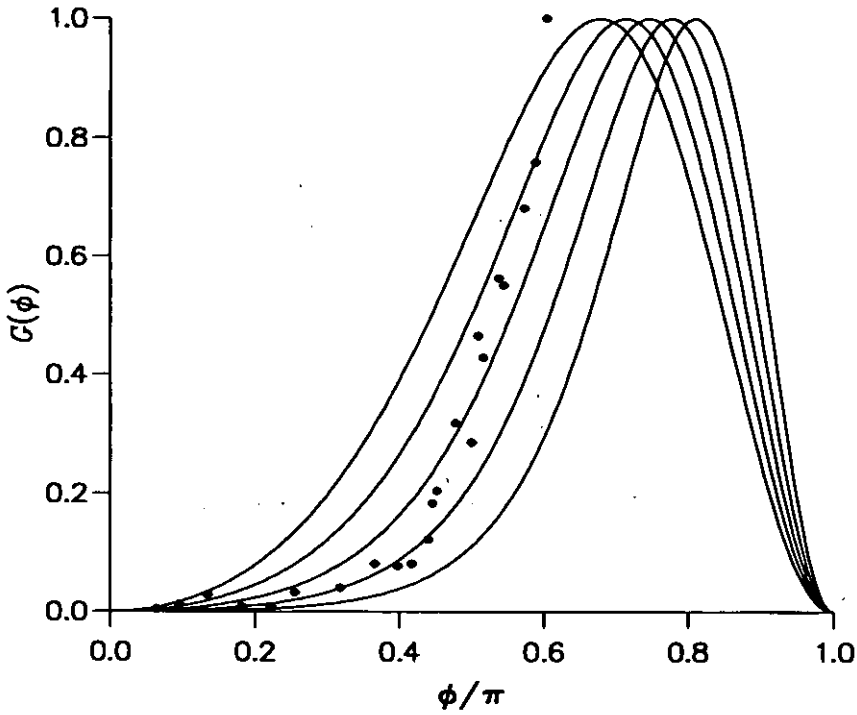


Figura 2.19: Conductancia lineal normalizada a su máximo valor para diferentes valores de la transmisión (de izquierda a derecha  $\alpha = 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$ ) para  $k_B T = 0.1\Delta$ . Los puntos representan los datos de la Ref. [42].

El teorema de fluctuación-disipación [136] nos dice que la conductancia  $G$  en el régimen lineal debe estar relacionada con las fluctuaciones térmicas de la supercorriente,  $S$ , mediante la expresión  $S = 4k_B T G$ . Esta relación ha sido confirmada con un cálculo independiente del ruido térmico llevado a cabo en el seno de nuestro grupo [137], lo cual nos hace confiar en el resultado analítico obtenido para la conductancia

lineal.

Por otra parte, es interesante señalar la existencia de una analogía entre la expresión de la  $G(\phi)$  y la conductancia de un anillo mesoscópico normal sometido a un flujo magnético [139]. La razón de esta analogía reside en el hecho de que en ambos sistemas la corriente es llevada por dos estados discretos dependientes de la fase.

Por último, un comentario sobre la observabilidad de la conductancia lineal. El problema fundamental es la imposibilidad de fijar el voltaje cuando  $eV \ll \Delta$ . De este modo, nuestra teoría obtenida para el caso de un voltaje constante no es directamente aplicable. En este límite lo que uno debe hacer es resolver las ecuaciones del circuito teniendo en cuenta la influencia de los diversos elementos del mismo. Esto ha sido llevado a cabo con éxito por Vion *et al.* [138] para el caso de una unión túnel. Estos autores determinaron la influencia del *environment* en el valor de la corriente en el que se produce el salto al régimen disipativo, conocida como *corriente de switching*, que en general es diferente de la corriente crítica. En el caso de un contacto muy transmisivo la conductancia lineal ( $G(\phi)$ ) controla la dinámica de la fase superconductora y ha de verse reflejada en la corriente de switching. De este modo, es de esperar que un análisis similar al del la Ref. [138] para el caso de contactos con transmisiones apreciables ponga de manifiesto la dependencia de la conductancia lineal con la transmisión, fase y temperatura.

### Régimen no lineal ( $eV > \eta$ )

Averin y Bardas [127] describieron el régimen no lineal cuando  $eV \rightarrow 0$  para  $\eta = 0$ . Cuando el voltaje es el responsable de la truncación de la serie de MARs, sólo se puede obtener resultados analíticos para  $\alpha \rightarrow 1$ . Una inspección detallada de las curvas I-V en la región de voltajes pequeños cuando  $\alpha \sim 1$  revela que las componentes de la supercorriente decaen exponencialmente desde su valor a  $V = 0$  en una región de anchura  $\sim (1 - \alpha)\Delta$ . Esto se ilustra en la figura 2.20(a) donde se observa un rápido incremento de  $I_1^S$  para pequeños voltajes y  $\alpha \sim 1$ . En el límite  $\alpha \rightarrow 1$  la supercorriente se convierte en una función  $\delta$  a  $V = 0$ . Por contra, las componentes disipativas en este límite tienden a un valor finito fuera de la región de anchura  $\sim (1 - \alpha)\Delta$ . Este comportamiento se muestra en la figura 2.20(b) donde  $I_1^D$  se dibuja en la misma escala ampliada que  $I_1^S$ . La suma de estas componentes disipativas para  $\alpha = 1$  y voltajes muy pequeños da

$$I_D(\phi) = \frac{e\Delta}{\hbar} \tanh\left(\frac{\beta\Delta}{2}\right) |\sin(\phi/2)| \text{sign} V, \quad (2.57)$$

de acuerdo con el resultado de Averin y Bardas [127]. Esta expresión difiere de la habitual para la corriente a  $V=0$ . La existencia de una región de anchura decreciente  $eV \sim (1 - \alpha)\Delta$  en la que tiene lugar la transición de la supercorriente a la corriente disipativa se puede asociar con el colapso de la región prohibida para las MARs

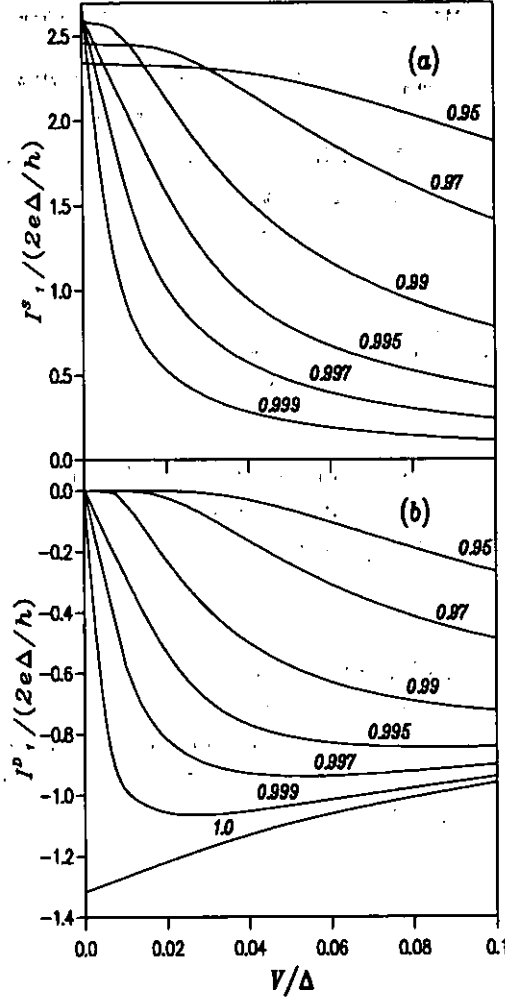


Figura 2.20: Comportamiento de la primera componente no disipativa (a) y disipativa (b) en el rango de voltajes muy pequeños cerca de la condición balística  $\alpha \sim 1$ . Estos resultados han sido obtenidos para un  $\eta$  despreciable.

dentro del gap que tiene lugar a  $\alpha \rightarrow 1$ . De esta forma, cuando  $V$  es pequeño comparado con la anchura de la región prohibida, la excitación de quasipartículas de estados en  $\omega < -\Delta\sqrt{1-\alpha}$  a estados en  $\omega > \Delta\sqrt{1-\alpha}$  es despreciable y no hay corriente disipativa apreciable; mientras que la situación opuesta tiene lugar para  $eV > \sqrt{1-\alpha}\Delta$ . Averin y Bardas han descrito esta transición como una transición

Landau-Zener en la que las componentes no disipativas y disipativas escalan con  $\alpha$  y  $V$  como  $(1 - p)$  y  $p$ , respectivamente, donde  $p = \exp[-\pi(1 - \alpha)\Delta/eV]$ . Los resultados numéricos para  $eV/\Delta$  y  $(1 - \alpha)$  pequeños se ajustan bien a estas leyes de escala. Sin embargo, un cuidadoso análisis revela que este rango de validez alrededor de  $V = 0$  y  $\alpha = 1$  decrece fuertemente al aumentar el orden de la componente.

### Comentario sobre la observabilidad de ambos regímenes

En resumen, en el límite de voltajes pequeños uno puede identificar cuatro regímenes diferentes dependiendo del valor relativo de los parámetros  $\eta$ ,  $\alpha\Delta$  y  $eV$ . La predicción del comportamiento de un SQPC real en este límite requiere una estimación cuidadosa de todos los parámetros. A este respecto, uno debe recordar que mientras  $eV$  y  $\alpha$  se pueden variar experimentalmente de forma controlada, la energía de relajación  $\eta$  es una propiedad intrínseca de los electrodos superconductores. La ineludible presencia de cierto grado de scattering inelástico hace que siempre se produzca una transición a un régimen no disipativo. Además, a voltajes finitos, el requerimiento de  $eV \sim (1 - \alpha)\Delta$  junto con  $\alpha \sim 1$  normalmente provocará que  $eV < \eta$  con lo que estaríamos en el régimen lineal.

En definitiva, en un SQPC real se producirá una transición al régimen no disipativo pasando por un régimen lineal controlado por la expresión (2.56) salvo para  $\alpha \ll 1$ .

## 2.5 Comparación Experimental

### 2.5.1 Introducción

Desde la primera observación de la estructura subarmónica llevada a cabo por Taylor y Burstein [30] en 1963, muchos son los autores que han reportado datos experimentales acerca de dicha estructura (ver capítulo 1). Como comentamos en el capítulo anterior, a lo largo de los años ha sido complicado hacer una comparación cuantitativa entre teoría y experimento, debido a la incertidumbre en los parámetros cruciales de las uniones superconductoras, ya sean uniones túnel o weak links [92, 106, 93, 94]. Pero con las modernas técnicas de microfabricación estos problemas han desaparecido en buena media. En particular, los contactos atómicos, construidos con la técnica de las *mechanically controllable breakjunctions* [74, 85, 86] o con el STM [88], se han destapado como un sistema ideal en el que investigar las propiedades de transporte de un SQPC. Esta sección está dedicada a una exhaustiva comparación entre los resultados experimentales obtenidos con contactos atómicos y las predicciones de nuestro modelo, centrándonos en las características I-V (componente continua).

Como un primer ejemplo hacia una comparación cuantitativa es digno de destacar el trabajo de van der Post *et al.* [85] en el que estudiaron las características I-V en el

régimen túnel para contactos de Nb y Pb. En este trabajo los autores mostraron que la altura de los sucesivos escalones en la SGS de la corriente eran proporcionales a las potencias sucesivas de la transmisión, poniendo de manifiesto claramente el papel de las reflexiones Andreev múltiples.

Recientemente Scheer *et al.* [140] analizaron en un precioso experimento las características I-V como función de la transmisión a través del contacto usando MCBs microfabricadas de Al (ver Ref. [140] para detalles). En este experimento después de romper el contacto, los electrodos se unen para formar un contacto puntual con una resistencia de unos pocos ohmios. Estirando de nuevo se produce la rotura controlada del contacto, mientras la temperatura se mantiene a  $T < 100$  mK. Como se ha mostrado en innumerables experimentos, la conductancia normal  $G$  decrece al estirar en saltos del orden del cuanto de conductancia  $G_0 = 2e^2/h$ , dependiendo su forma exacta del proceso de formación. Entre cada dos saltos,  $G$  tiende a aumentar al estirar (algo muy peculiar en el caso del Al). El valor de  $G$  en el último plateau antes de la rotura varía entre  $0.5G_0$  y  $1.5G_0$ . En este último plateau uno podría pensar de forma ingenua que cuando  $G < G_0$  sólo tenemos un canal de conducción. Por tanto, en este caso podemos hacer una comparación directa entre nuestra teoría de un único canal y esta situación experimental.

En la figura 2.21 mostramos la comparación entre diversas curvas experimentales para el caso del Al [140] y algunas curvas teóricas obtenidas con nuestro modelo de un sólo canal para temperatura cero <sup>22</sup>. Varias cosas destacan en esta figura. En primer lugar, fijándonos en las curvas experimentales podemos observar que, a pesar de que las tres curvas corresponden a conductancias normales similares ( $G \sim 0.8G_0$ ) <sup>23</sup>, estas son muy diferentes. Además, como se puede ver muestran una clara estructura subarmónica. Sin embargo, cuando uno trata de compararlas con las curvas teóricas de un único canal se encuentra que si bien se asemejan, no existe un acuerdo cuantitativo. ¿A qué se debe esta discrepancia? La suposición más sencilla es que incluso en el caso en que  $G < G_0$  varios canales de conducción contribuyen a la corriente en el caso del Al. Lo que nos lleva hasta una pregunta que teníamos pendiente: ¿como se generalizan los resultados teóricos obtenidos hasta ahora al caso general de un número arbitrario de canales? En la siguiente subsección abordamos esta cuestión.

### 2.5.2 Contacto puntual superconductor con muchos canales

En el caso de un conductor mesoscópico en estado normal es bien conocido que la corriente elástica en el régimen lineal se puede expresar como una superposición de

<sup>22</sup>Recordemos que el experimento fue realizado a  $T < 100$  mK, luego el efecto de una temperatura finita es despreciable.

<sup>23</sup>La conductancia normal se mide a voltajes  $V \geq 5\Delta/e$  donde las características son perfectamente lineales.



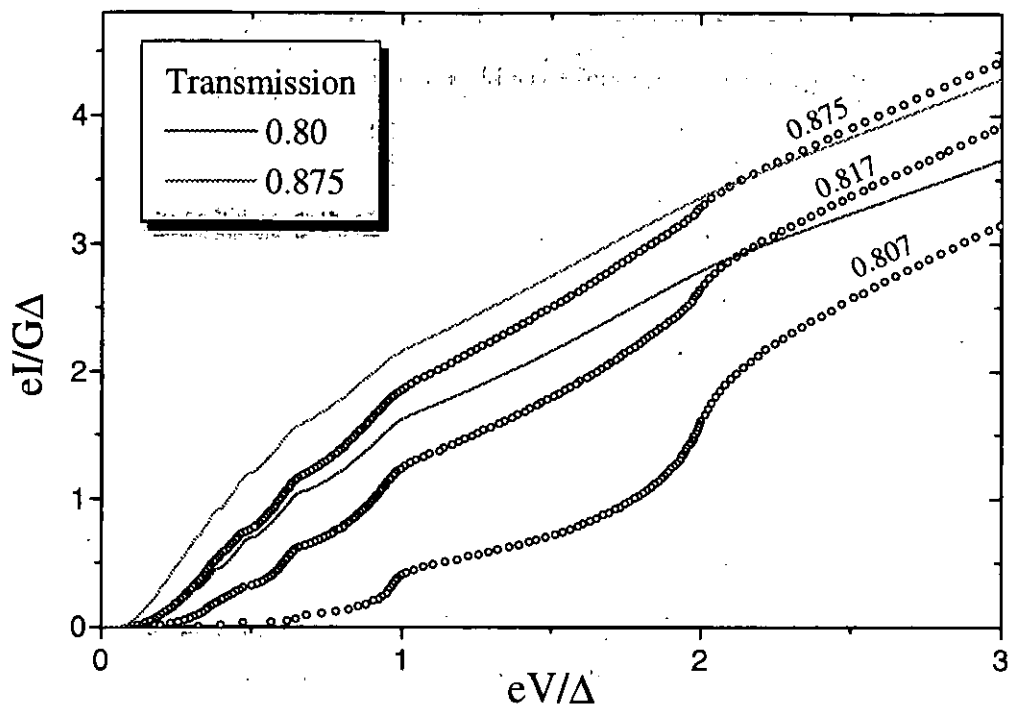


Figura 2.21: Comparación de las características I-V obtenidas con el modelo de un canal con las experimentales obtenidas para un contacto atómico de Al [140]. Los resultados experimentales, cortesía de Elke Scheer, están representadas con círculos y sus transmisiones totales señaladas en cada caso. Las curvas teóricas corresponden a las dos líneas de colores cuyas transmisiones se indican en el recuadro.

contribuciones independientes. Este resultado está contenido en la famosa fórmula de Landauer para la conductancia lineal a temperatura cero [95]

$$G = \frac{2e^2}{h} \text{Tr} \{ \hat{t}^\dagger \hat{t} \}_{E_F} = \frac{2e^2}{h} \sum_{i=1}^N \alpha_i, \quad (2.58)$$

donde  $\text{Tr}$  denota la traza,  $\hat{t}$  es la matriz de transmisión del sistema y  $\alpha_i$  son los autovalores de  $\hat{t}^\dagger \hat{t}$  evaluados al nivel de Fermi  $E_F$ . En definitiva, siempre que los coeficientes de transmisión sean independientes de la energía en un entorno del nivel de Fermi del orden del voltaje estaremos en el régimen lineal y podemos encontrar una base que diagonalice el problema, de tal modo que cualquier propiedad de transporte puede ser expresada como una suma de contribuciones de los canales independientes

En el caso de contactos superconductores las propiedades de transporte vienen determinadas por un proceso inelástico como es la reflexión Andreev. En este sentido uno podría pensar que en este caso los diversos modos de conducción se van a mezclar. Sin embargo, debemos recordar que en una reflexión Andreev un electrón es reflejado como su correspondiente hueco (su estado reverso temporal). En particular, si los coeficientes de transmisión son independientes de la energía, el hueco tendrá la misma transmisión que el electrón y básicamente volverá por el mismo canal, es decir, *la reflexión Andreev no mezcla los canales de conducción*. De este modo, también en el caso superconductor las propiedades de transporte se pueden expresar como una suma de contribuciones independientes.

Por otra parte, como la reflexión Andreev no mezcla los modos de conducción, se entiende fácilmente que en un caso en el que los coeficientes de transmisión no dependen de la energía, es decir, en un caso en el que el sistema normal esté en el régimen óhmico, la base que diagonaliza el problema normal también diagonaliza el correspondiente problema superconductor. Dicho de otro modo, *los canales de conducción en el caso normal y en el caso superconductor son los mismos*.

La demostración rigurosa de estas conclusiones se puede encontrar para el caso de la supercorriente en un contacto S-S en la Ref. [97, 75], para el caso de un contacto N-S en la Ref. [99]. Recientemente Bardas y Averin han generalizado estas ideas al caso de un contacto superconductor a voltaje finito [141]<sup>25</sup>.

Así pues, la conclusión más importante de esta discusión es que el transporte en un SQPC con un número arbitrario de canales se puede realizar con nuestro modelo para un canal, sin más que sumar las contribuciones de cada modo con su transmisión correspondiente. Esto es cierto, como hemos dicho anteriormente, siempre que los coeficientes de transmisión sean independientes de la energía en el rango de voltajes considerado. Esto es cierto en particular en los contactos atómicos metálicos para el rango de voltajes en el que estamos interesados ( $eV \sim \Delta$ ), es decir, de unos pocos meV. De este modo, la corriente es resultado de la contribución de  $N$  canales independientes:

$$I(V) = \sum_{i=1}^N I_i(\alpha_i, V). \quad (2.59)$$

Recordemos pues, que todos los resultados obtenidos hasta ahora en este capítulo se generalizan sin más que sumar las diferentes contribuciones de los diversos modos

---

<sup>24</sup>En el caso en el que los coeficientes de transmisión dependan de la energía, la corriente elástica se puede diagonalizar energía a energía pero la base que lo hace cambia. De este modo, carece de interés hablar en términos de coeficientes de transmisión.

<sup>25</sup>La demostración de estas propiedades se puede hacer también con nuestro formalismo hamiltoniano, pero hemos preferido no incluirla para no hacer más denso este trabajo.

de conducción: supercorriente, conductancia lineal, exceso de corriente, componentes alternas, etc.

Por último, comentar que esta generalización nos permite estudiar de forma unificada diversas situaciones, sin más que conocer la distribución de transmisiones del sistema a estudiar. De este modo, podemos estudiar contactos atómicos, uniones túnel y hasta un contacto S-N-S con un región normal difusiva [141], siempre claro está que la longitud de la constricción sea mucho menor que la de coherencia superconductora.

### 2.5.3 Comparación definitiva para un contacto atómico

Ahora estamos en disposición de comprobar la conjetura que hacíamos en la introducción de esta sección. Veamos si la discrepancia entre la teoría de un canal y el experimento se debía a presencia de varios canales de conducción o a algún otro factor. En la figura 2.22 se muestra las mismas curvas experimentales de la figura anterior con el ajuste de la teoría suponiendo la superposición de varios canales independientes. El ajuste fue hecho dejando libre el número de canales que contribuyen a la corriente y sus correspondientes transmisiones (para detalles sobre el procedimiento de ajuste ver [140]). Como vemos en este caso el acuerdo es cuantitativo, lo que parece confirmar no sólo la conjetura de superposición de canales sino, más importante aún, la teoría sobre el transporte superconductor <sup>26</sup>. En las referencias [140, 142, 143] se pueden encontrar muchos ejemplos de la comparación en el caso del Al para diversas situaciones variando todo el rango posible de transmisiones. En todos los casos el acuerdo cuantitativo es notable, en buena medida debido a que el Al es el ejemplo típico de superconductor BCS.

No deja de ser sorprendente el hecho de que varios canales contribuyan en el caso del Al incluso cuando  $G < G_0$ . Muchas son las preguntas que surgen de manera natural a raíz de estos resultados. Todas ellas se pueden resumir en la siguiente: ¿de qué depende el número y transmisión de los canales de conducción en un contacto atómico? A la respuesta a esta y otras preguntas relacionadas con ella está dedicada la segunda parte de la tesis donde analizamos el transporte normal en contactos atómicos. En dicha parte mostraremos que el número de canales en un contacto metálico depende de su geometría y de su naturaleza química. En particular, en un contacto de un átomo el número de canales viene controlado por el número de orbitales de valencia de dicho átomo. Así por ejemplo, el hecho de que en el último plateau de un contacto de Al aparezcan típicamente tres canales se debe a que el

<sup>26</sup> Alguien puede pensar que no es de extrañar que se logre un acuerdo cuantitativo al introducir un mayor número de parámetros, pero como se explica exhaustivamente en la Ref. [140] la forma altamente no lineal de las curvas I-V hace que ligeras desviaciones en las transmisiones de los canales individuales conduzcan a grandes diferencias en el resultado de la corriente total.

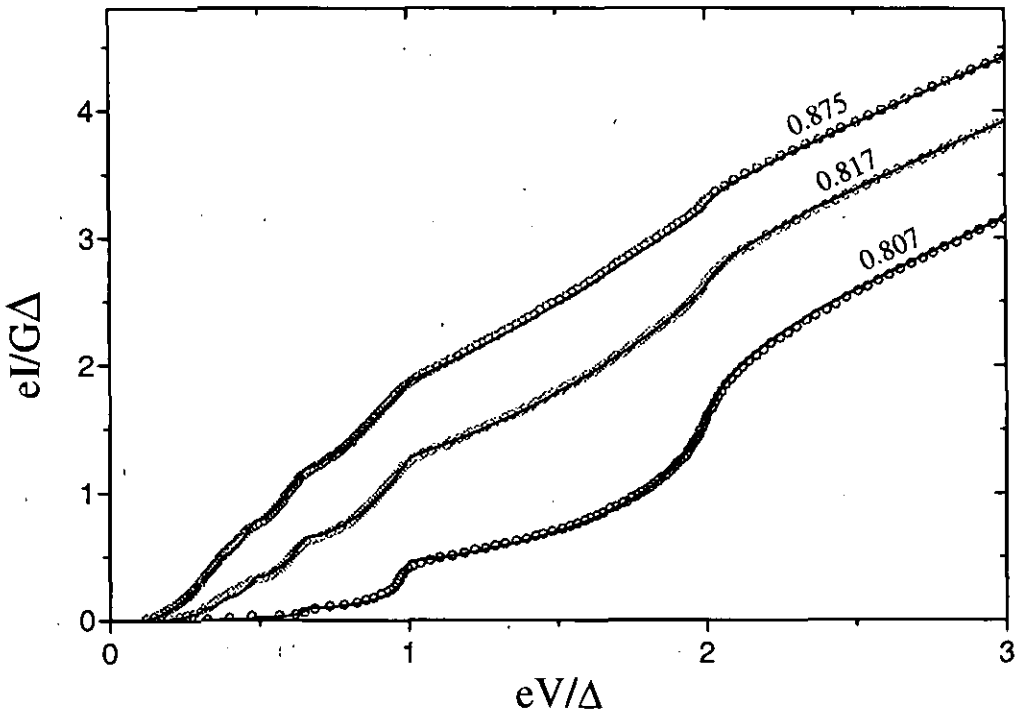


Figura 2.22: Ajuste de las curvas experimentales de la figura 2.21 utilizando la teoría de un solo canal junto con la superposición de canales. Para la curva de transmisión total  $\alpha = 0.875$  se necesitaron dos canales con  $\alpha_1 = 0.80$  y  $\alpha_2 = 0.075$ . Para la curva con  $\alpha = 0.817$  se necesitaron tres canales con  $\alpha_1 = 0.682$ ,  $\alpha_2 = 0.12$  y  $\alpha_3 = 0.015$ . Para la curva con  $\alpha = 0.807$  se necesitaron tres canales con  $\alpha_1 = 0.399$ ,  $\alpha_2 = 0.254$  y  $\alpha_3 = 0.154$ .

Al es un metal trivalente. Remitimos al lector interesado en profundizar en estas cuestiones a la segunda parte de la tesis junto con las referencias [143, 144, 145].

La comparación con las características I-V teóricas no se ha limitado al caso de contactos de Al. En una colaboración entre diversos grupos se estudiaron contactos de distintos metales [143]. En la figura 2.23 se muestra un ejemplo típico del ajuste para un contacto de Pb fabricado con el STM. Como vemos el acuerdo nuevamente es cuantitativo para todo tipo de transmisiones.

En el trabajo mencionado también se estudió el caso de un metal de transición como el Nb. En la figura 2.24 se muestra un ejemplo del ajuste realizado para este metal en el último plateau. Como vemos se necesitaron 5 canales para realizar dicho

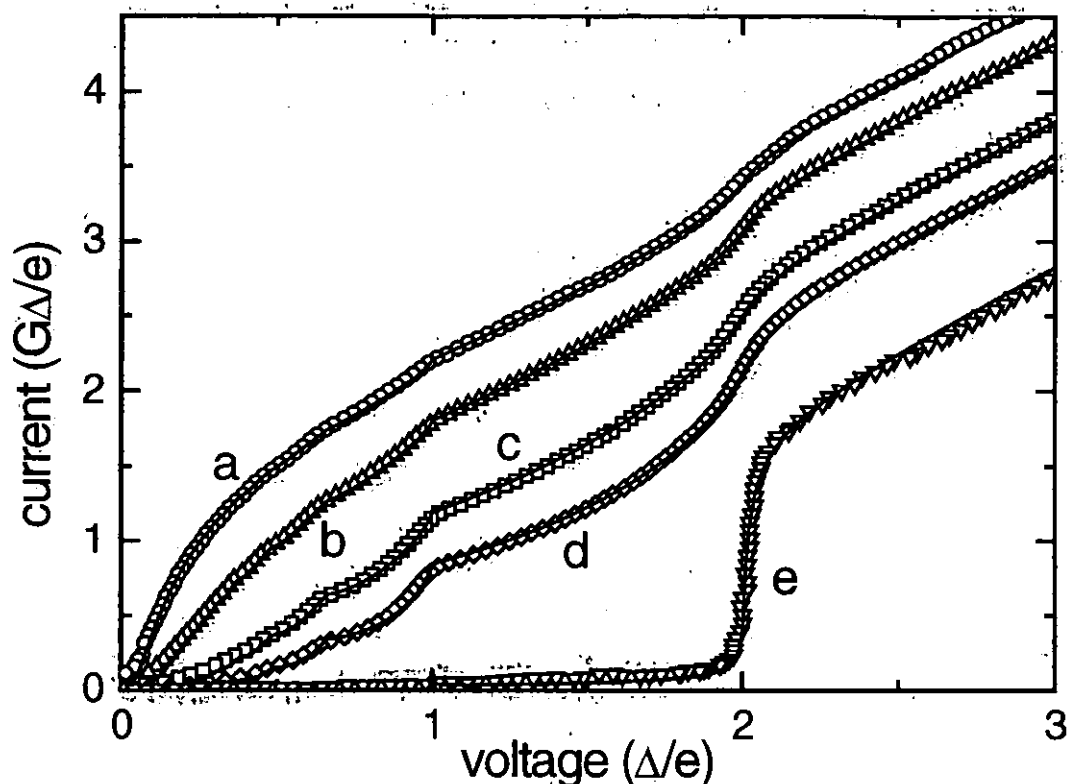


Figura 2.23: Características I-V experimentales (símbolos) de cinco configuraciones de una muestra de Pb a 1.5 K usando el STM, y los mejores ajustes numéricos (líneas continuas). Las curvas a-d tienen una transmisión total muy parecida, cercana a 1.4; la curva e ha sido tomada en el régimen túnel. Las transmisiones de los canales individuales obtenidas del ajuste son: curva a:  $\alpha_1 = 0.955$ ,  $\alpha_2 = 0.355$ ,  $\alpha_3 = 0.085$ ,  $\alpha_4 = 0.005$ ; curva b:  $\alpha_1 = 0.89$ ,  $\alpha_2 = 0.36$ ,  $\alpha_3 = 0.145$ ,  $\alpha_4 = 0.005$ ; curva c:  $\alpha_1 = 0.76$ ,  $\alpha_2 = 0.34$ ,  $\alpha_3 = 0.27$ ,  $\alpha_4 = 0.02$ ; curva d:  $\alpha_1 = 0.65$ ,  $\alpha_2 = 0.34$ ,  $\alpha_3 = 0.29$ ,  $\alpha_4 = 0.12$ ; curva e:  $\alpha = 0.026$ . El voltaje y la corriente están en unidades reducidas. El gap medido para el Pb es de  $\Delta/e = 1.37$  mV.

ajuste, lo que se debe a que en un metal de transición la banda *d* contribuye al transporte (ver Ref. [144]). Vemos que en este caso el ajuste no es tan bueno, en parte debido a la contribución de bastantes canales y en parte por el efecto que comentaremos a continuación. En el inset de la figura 2.24 se puede ver un ejemplo de la corriente en el límite túnel. Podemos ver como muestra una estructura extraña alrededor de  $eV = 2\Delta$ , en lo que parece ser un efecto de destrucción de la

superconductividad debido al efecto de proximidad.

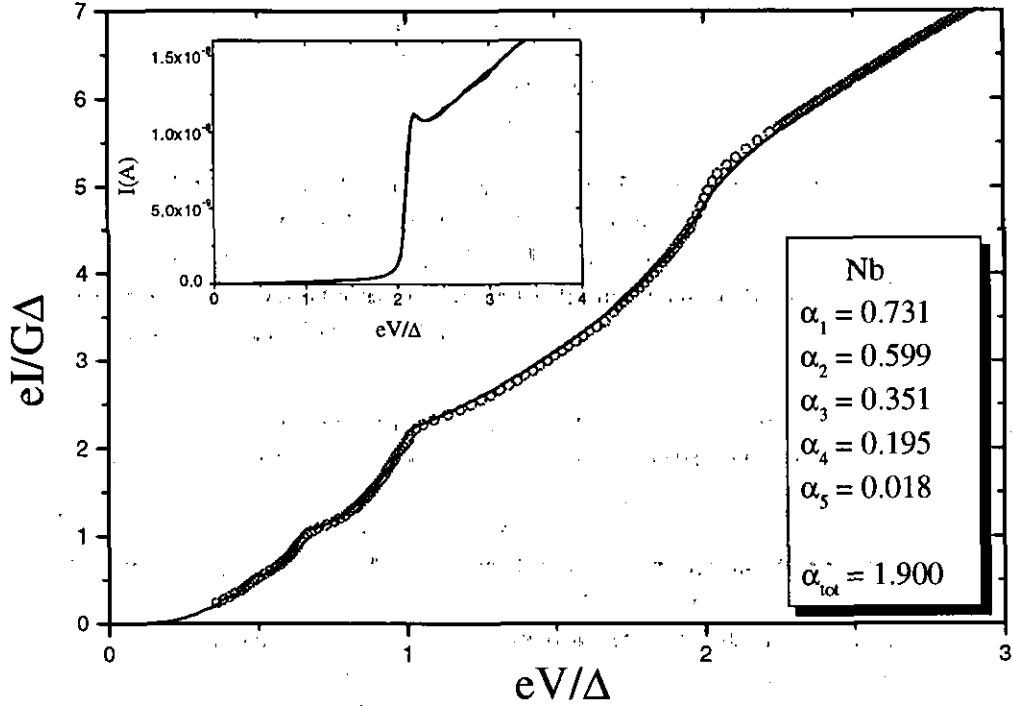


Figura 2.24: Característica I-V experimental (círculos) tomada en el último plateau de un contacto atómico de Nb, cortesía de Bas Ludoph, junto con el mejor ajuste (línea continua) obtenido con 5 canales. En el inset se muestra un ejemplo de la corriente túnel en estos contacto para una transmisión total de 0.047. Nótese la estructura anómala alrededor de  $2\Delta$ .

La conclusión de los experimentos anteriores, en lo que se refiere al transporte superconductor, es que nuestro modelo describe cuantitativamente las propiedades de transporte de los contactos puntuales superconductores. Si bien la comparación sólo se ha llevado a cabo para la corriente continua es de esperar que se alcance un acuerdo similar para el resto de las cantidades y propiedades de transporte.

Por otra parte, gracias a este acuerdo entre experimento y teoría, las características I-V nos permiten obtener información sobre el sistema normal. En particular, nos dan información acerca del número de canales que transportan la corriente en estos contactos atómicos. En este sentido, los ajustes anteriores han dado lugar a lo que podríamos llamar una *espectroscopía de canales*, la cual ha permitido un salto cualitativo en la comprensión del transporte de corriente eléctrica en los contactos

metálicos de tamaño atómico [143]. Este es finalmente el nexo de unión entre las dos partes de esta tesis, dedicadas en principio a dos campos ligeramente distintos. Las implicaciones sobre el transporte normal que se obtienen del análisis anterior serán estudiadas en detalle en la segunda parte de la tesis.

Dejaremos algunos comentarios acerca del trabajo futuro y de los problemas abiertos para el final de la primera parte.

## 2.6 Conclusiones

Después de lo expuesto hasta aquí ha llegado la hora de resumir las principales conclusiones de este capítulo. Destacaremos las siguientes:

- Nuestra teoría describe cuantitativamente las características I-V obtenidas en contactos atómicos superconductores [140, 142, 143]. La comparación experimental se ha restringido al caso de la corriente continua, pero es esperar que exista un acuerdo similar para otras cantidades tales como la supercorriente, la conductancia lineal, las componentes alternas, etc.
- Parece definitivamente claro que las características I-V en contactos puntuales superconductores, y en especial la estructura subarmónica, están controladas por las reflexiones Andreev múltiples, descartando así otros mecanismos (véase capítulo 1).
- Desde el punto de vista teórico queda claro que se necesita una descripción coherente puramente cuántica para describir el transporte en contactos mesoscópicos superconductores. Ninguna teoría semiclásica en la que se desprecien los fenómenos de interferencia puede conducirnos hasta una descripción totalmente satisfactoria.
- Desde el punto de vista metodológico hemos mostrado la equivalencia entre el formalismo de scattering y hamiltoniano. Además, hemos mostrado que las supuestas patologías del formalismo hamiltoniano desaparecen de forma natural cuando uno trabaja en una base local y analiza los procesos a todo orden.
- Tradicionalmente se ha considerado la teoría MPT [34] y las basadas en las reflexiones Andreev [62, 71] como antagónicas, cuando en realidad contienen la misma física, si bien hablan de regímenes diferentes. Las divergencias que aparecen en la teoría MPT desaparecen cuando se suman los procesos hasta orden infinito.

- Con respecto al límite de voltajes pequeños hemos mostrado la importancia de una energía de relajación  $\eta$  asociada a procesos inelásticos. Dependiendo del valor de los diversos parámetros del contacto:  $\alpha\Delta$ ,  $eV$  y  $\eta$  uno puede encontrarse con diversos regímenes. Es importante destacar que en un SQPC real, donde  $\eta$  es finita, se produce un paso de la corriente disipativa a la rama de supercorriente a través de un régimen lineal cuya conductancia  $G(\phi)$  viene dada por la expresión (2.56) a no ser que  $\alpha \ll 1$ . Esta conductancia lineal difiere enormemente del resultado clásico de la teoría túnel, pudiendo suponer la solución al viejo *problema del  $\cos\phi$* .
- Siempre que un contacto normal se encuentre en el régimen lineal, el transporte en el correspondiente sistema en estado superconductor es resultado de una superposición de canales independientes. De este modo, se puede describir diversos sistemas de forma unificada: contactos atómicos, uniones túnel, constricciones difusivas, etc.
- El notable acuerdo entre experimento y teoría en contactos atómicos nos permite utilizar las características I-V superconductoras para obtener información acerca de la distribución de transmisiones en estos contactos [140, 142, 143].



## Capítulo 3

# Ruido de Emisión y transferencia de cargas múltiples en un SQPC

### 3.1 Introducción

En el capítulo anterior nos hemos centrado en el estudio de la corriente en contactos superconductores. Sin embargo, la corriente no es la única propiedad que nos puede ayudar a comprender el transporte en estos sistemas. En los últimos años se ha prestado especial atención al estudio del ruido de emisión o shot noise en estructuras mesoscópicas [146]. Estas fluctuaciones de la corriente dependientes del tiempo son debidas a la discretitud de la carga de los portadores y su medida nos proporciona información adicional no contenida en los típicos experimentos de conductancia. Por ello dedicaremos este capítulo al estudio del ruido en uniones superconductoras.

Desde 1918 y gracias a Schottky [147] sabemos que en los circuitos eléctricos hay dos fuentes de ruido intrínsecas en la corriente eléctrica. El primer tipo de ruido es conocido como *ruido térmico* o como ruido de Johnson-Nyquist. Este ruido es debido al movimiento térmico de los electrones y tiene lugar en todo conductor. El segundo tipo de ruido, del que nos ocuparemos en este capítulo, es conocido como *ruido de emisión o shot noise* y se debe, como dijimos anteriormente, al carácter discreto de la carga de los portadores de la corriente. No todos los conductores presentan shot noise. Así por ejemplo, en un conductor metálico macroscópico el shot noise se anula debido a que el scattering electrón-fonón promedia a cero las fluctuaciones. Sin embargo, este tipo de ruido está presente en prácticamente todos los conductores mesoscópicos.

El ruido está caracterizado por su densidad espectral o espectro de potencias

$S(\omega)$ , que no es más que la transformada Fourier a frecuencia  $\omega$  de la función de correlación corriente-corriente:

$$S(\omega, \tau) = \hbar \int d\tau' e^{i\omega\tau'} \langle \delta\hat{I}(\tau + \tau')\delta\hat{I}(\tau) + \delta\hat{I}(\tau)\delta\hat{I}(\tau + \tau') \rangle, \quad (3.1)$$

donde  $\delta\hat{I}(\tau) = \hat{I}(\tau) - \langle \hat{I}(\tau) \rangle$  son las fluctuaciones de la corriente sobre su valor medio. Típicamente el ruido es blanco, lo que significa que su espectro de potencias es independiente de  $\omega$  para un amplio rango de frecuencias. Por este motivo, sólo hablaremos en este capítulo del ruido a frecuencia cero.

¿Qué información nos aporta el estudio del ruido? El ruido térmico, que tiene lugar a voltaje cero y temperatura finita, está relacionado con la conductancia  $G$  por el teorema de fluctuación-disipación [136]:

$$S = 4k_B T G \quad (3.2)$$

siempre que  $\hbar\omega \ll k_B T$ . En este sentido, el ruido térmico no nos aporta información adicional con respecto a la conductancia.

Por su parte, el shot noise, que tiene lugar a temperatura cero y voltaje finito, es más interesante ya que nos aporta información sobre la correlación temporal de los portadores, sobre su estadística e incluso sobre su carga individual. En particular, en una situación en la que la corriente  $I$  se debe a portadores descorrelacionados temporalmente de carga  $q$  el shot noise alcanza su máximo valor de  $S = 2qI = S_{\text{Poisson}}$ . Así pues, en este límite el cociente  $S/2I$  proporciona una forma de medir la carga de los portadores. Este hecho ha sido explotado recientemente para detectar una carga fraccionaria  $q = e/3$  en el contexto del efecto Hall cuántico [148]. Uno de los objetivos de este capítulo es utilizar esta propiedad para extraer información sobre las cargas transmitidas en los diversos procesos que tienen lugar en un contacto superconductor.

El ruido en uniones N-S ha sido analizado por diversos autores [149, 150, 151, 152, 153]. Es especialmente llamativo lo que ocurre en estas uniones en el límite túnel, donde se ha predicho que el cociente ruido-corriente se duplica con respecto al caso N-N, lo que se atribuye a que en el proceso Andreev se transmiten dos cargas electrónicas (un par de Cooper). En el caso S-N-S o S-I-S la situación es mucho más compleja. En este caso, como hemos visto en el capítulo anterior, los procesos que contribuyen a la corriente para voltajes  $eV < 2\Delta$  son las reflexiones Andreev múltiples (MAR). A un voltaje dado la corriente se debe principalmente a una MAR de orden  $n \sim 2\Delta/eV$ , que se cree transmite una carga neta  $ne$ . De este modo, uno podría esperar que el cociente ruido-corriente aumentara como  $\sim 1/V$  a medida que disminuimos el voltaje. Recientemente este comportamiento ha sido confirmado experimentalmente por Dieleman et al. [154] para una unión túnel S-I-S.

Estos autores dan una explicación del aumento del shot noise observado debido a las MARs, dentro del marco de la teoría semiclásica del modelo KBT [62] <sup>1</sup>.

Como hemos comentado en los capítulos anteriores, en las uniones túnel macroscópicas, como las de la Dieleman et al. [154], una comparación cuantitativa entre teoría y experimento es muy complicada debido a las inevitables incertidumbres en las características de la unión. Sin embargo, vimos en el capítulo anterior que dicha comparación es posible en el caso de contactos puntuales con pocos canales, como en el caso de los contactos metálicos de tamaño atómico. Además, como hemos comentado extensamente en el capítulo 2, para describir cuantitativamente el transporte en un SQPC se necesita una descripción puramente mecano-cuántica. Dentro del marco de las teorías microscópicas para el caso de un solo canal, sólo se han obtenido resultados analíticos hasta ahora para algunos casos particulares. Por ejemplo, el *exceso de ruido* ( $eV \gg 2\Delta$ ) para transmisión perfecta ha sido obtenido en la referencia [155]. El ruido de la supercorriente ( $V = 0$ ) ha sido analizado por nuestro grupo [137], mientras que el caso de voltaje finito y transmisión perfecta ha sido analizado por Averin e Iman [156].

El objetivo de este capítulo es estudiar el shot noise en un SQPC para cualquier voltaje y transmisión dentro del marco del modelo microscópico presentado en el capítulo anterior. Prestaremos especial atención a la información que nos aporta el ruido sobre las cargas transmitidas en las reflexiones Andreev múltiples que dan lugar a la estructura subarmónica en estos contactos. Por anticipar alguno de los resultados, diremos que encontramos que el shot noise en un SQPC puede ser mucho más grande que el ruido Poisson ( $S_{Poisson} = 2eI$ ) y exhibe, como función del voltaje, una pronunciada estructura subarmónica. Además, mostraremos explícitamente que en el límite túnel la carga efectiva, definida como  $S/2I$ , tiende a *múltiplos enteros* de la carga del electrón indicando que en una MAR de orden  $n$  realmente se transmite una carga múltiple  $ne$ .

Trataremos el caso de un SQPC como los descritos en capítulos anteriores. Como ya comentamos en su momento, para los voltajes en los que estamos interesados en el caso superconductor ( $eV \sim \Delta$ ) uno puede despreñar la dependencia en energías de los coeficientes de transmisión y todas las propiedades de transporte, en particular el ruido a frecuencia cero, se puede expresar como una superposición de contribuciones independientes. Es decir, cada canal contribuye de forma independiente al ruido de acuerdo a su transmisión

$$S = \sum_i S_i(\alpha_i, V). \quad (3.3)$$

De este modo, nos concentraremos en el caso de un solo canal descrito por el modelo introducido en el apartado 2.2. Recordemos que el operador corriente en este modelo

<sup>1</sup>Comentaremos en detalle estos resultados experimentales en el apartado 3.4.

se puede expresar como

$$\hat{I}(\tau) = \frac{ie}{\hbar} \sum_{\sigma} \left( t e^{i\phi(\tau)/2} c_{L\sigma}^{\dagger}(\tau) c_{R\sigma}(\tau) - t^* e^{-i\phi(\tau)/2} c_{R\sigma}^{\dagger}(\tau) c_{L\sigma}(\tau) \right). \quad (3.4)$$

El objetivo es determinar el ruido definido como

$$S(\omega, \tau) = \hbar \int d\tau' e^{i\omega\tau'} \langle \delta\hat{I}(\tau+\tau') \delta\hat{I}(\tau) + \delta\hat{I}(\tau) \delta\hat{I}(\tau+\tau') \rangle \equiv \hbar \int d\tau' e^{i\omega\tau'} K(\tau, \tau'), \quad (3.5)$$

donde  $\delta\hat{I}(\tau) = \hat{I}(\tau) - \langle \hat{I}(\tau) \rangle$ . Al igual que hicimos con el análisis de la corriente, la idea es expresar el ruido en términos de funciones de Green que determinaremos dentro del marco del formalismo de Keldysh. En concreto, podemos expresar el kernel  $K(\tau, \tau')$  que aparece en la densidad espectral del ruido en términos de las funciones  $\hat{G}_{ij}^{+-}(\tau, \tau')$  y  $\hat{G}_{ij}^{-+}(\tau, \tau')$  como sigue

$$\begin{aligned} \langle \hat{I}(\tau) \rangle &= \frac{e}{\hbar} \text{Tr} \left[ \hat{\sigma}_z \left( \hat{t}(\tau) \hat{G}_{RL}^{+-}(\tau, \tau) - \hat{t}^{\dagger}(\tau) \hat{G}_{LR}^{+-}(\tau, \tau) \right) \right] \\ K(\tau, \tau') &= \frac{e^2}{\hbar^2} \left\{ \text{Tr} \left[ \hat{t}^{\dagger}(\tau) \hat{G}_{LL}^{+-}(\tau, \tau') \hat{t}(\tau') \hat{G}_{RR}^{-+}(\tau', \tau) + \right. \right. \\ &\quad \hat{t}(\tau) \hat{G}_{RR}^{+-}(\tau, \tau') \hat{t}^{\dagger}(\tau') \hat{G}_{LL}^{-+}(\tau', \tau) - \\ &\quad \hat{t}^{\dagger}(\tau) \hat{G}_{LR}^{+-}(\tau, \tau') \hat{t}^{\dagger}(\tau') \hat{G}_{LR}^{-+}(\tau', \tau) - \\ &\quad \left. \left. \hat{t}(\tau) \hat{G}_{RL}^{+-}(\tau, \tau') \hat{t}(\tau') \hat{G}_{RL}^{-+}(\tau', \tau) \right] + (\tau \rightarrow \tau') \right\}, \quad (3.6) \end{aligned}$$

donde  $\hat{\sigma}_z$  es la matriz de Pauli, Tr denota la traza en el espacio Nambu y  $\hat{t}$  es el hopping en dicha representación. Para llegar a esta expresión para el kernel hemos factorizado la función de correlación a dos cuerpos siguiendo una aproximación de campo medio consistente con la teoría BCS [137].

Al igual que la corriente, es fácil darse cuenta de que en el caso general de un contacto de dos superconductores el ruido no sólo contiene una componente continua, sino también todos los armónicos de la frecuencia Josephson. Es decir, el ruido oscila en el tiempo como

$$S(\omega, \tau) = \sum_m S_m(\omega) e^{im\phi(\tau)}, \quad (3.7)$$

El problema de la evaluación de las distintas componentes Fourier  $S_m$  del ruido se puede reducir a la evaluación de las componentes Fourier de las funciones de Green, al igual que hicimos en el capítulo anterior con la corriente. En este sentido, no es necesario que detallemos el método de cálculo y nos centraremos fundamentalmente en el análisis de los resultados. Decir por último que nos concentraremos

exclusivamente en el estudio de la componente continua del ruido a frecuencia cero:  $S \equiv S_0(0, \tau)$ , que es sin duda la de mayor interés experimental.

El resto del capítulo está organizado como sigue: en la sección 3.2 repasaremos el caso elemental de un contacto N-N. El apartado 3.3 está dedicado a recordar el caso N-S. Finalmente, en el apartado 3.4 presentaremos los resultados novedosos acerca del shot noise en un SQPC.

### 3.2 Shot noise en un contacto N-N

Comenzaremos por analizar el caso archiconocido de un contacto N-N. El objeto de este análisis es sobre todo el de introducir un sencillo argumento que nos permitirá comprender mejor el ruido, especialmente en el caso superconductor. Supondremos como siempre que el contacto normal está en el régimen lineal, o lo que es lo mismo que la transmisión es independiente de la energía para el rango de voltajes en el que estamos interesados. Con esta suposición es muy sencillo llevar a cabo el cálculo del ruido a partir de la expresión (3.6), ya que en este caso el problema admite una solución estacionaria, es decir, el ruido es independiente del tiempo.

En primer lugar, señalar que el ruido térmico ( $V = 0, T \neq 0$ ) viene dado, como ya dijimos en la introducción, por el teorema de fluctuación-disipación y adopta la siguiente forma para el caso de un único canal

$$S = \frac{8e^2}{h} k_B T \alpha = (4k_B T) G, \quad (3.8)$$

donde  $G$  es la conductancia para ese canal.

Por su parte, el shot noise ( $V \neq 0, T = 0$ ) responde a la expresión

$$S = \frac{4e^2}{h} eV \alpha(1 - \alpha) = 2eI (1 - \alpha). \quad (3.9)$$

Este es un resultado que fue obtenido para el caso de un único canal por Khlus [149], Lesovik [157] y Yurke and Kochanski [158] y generalizado al caso de muchos canales por Büttiker [159].

Como vemos en la ecuación (3.9), el shot noise se anula para  $\alpha = 1$ , lo cual es fácil de entender. A temperatura cero las ocupaciones en los electrodos no fluctúan, esto unido al hecho que  $\alpha = 1$  hace que el flujo de electrones a través del sistema no posea ruido. A transmisión arbitraria el ruido se reduce frente al resultado Poisson debido a que los electrones están correlacionados por el principio de exclusión de Pauli. En el límite túnel ( $\alpha \ll 1$ ) los electrones transmitidos están descorrelacionados y se recupera el ruido Poisson ( $S_{\text{Poisson}} = 2eI$ ).

En el caso de voltaje y temperatura finitos el ruido es una mezcla de térmico y shot noise que viene dada por

$$S = \frac{4e^2}{h} \left\{ 2k_B T \alpha^2 + \alpha(1 - \alpha)eV \coth\left(\frac{eV}{2k_B T}\right) \right\}. \quad (3.10)$$

Resultado que fue obtenido en las referencias [149, 160, 161].

Pasemos ahora a introducir un sencillo argumento con las manos que nos ayudará a comprender mejor el ruido. En un contacto N-N sabemos como tiene lugar el transporte. La corriente en el sistema se debe al paso a través de la unión de electrones, cuya estadística y carga son por todos conocidas. En concreto, cuando un electrón se acerca a la interfase pueden ocurrir dos cosas: que el electrón atraviese la barrera, lo cual tiene una probabilidad  $\alpha$ , o bien, que el electrón no pase, suceso que tiene una probabilidad  $1 - \alpha$ . En este sentido, uno puede ver la corriente como una variable aleatoria que posee una distribución binomial. Con esta idea en mente vamos a tratar de obtener las fluctuaciones de la corriente.

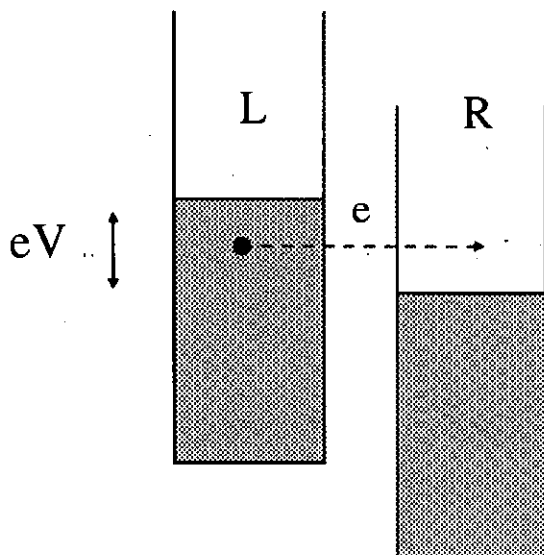


Figura 3.1: Representación esquemática del túnel en contactos N-N.

En primer lugar recordemos un resultado bien conocido. En cada uno de los canales de conducción se transmite una corriente por unidad de energía y spin igual a  $(e/h)$ . Esto es una consecuencia de la cancelación que tiene lugar entre la velocidad de grupo y la densidad de estados del sistema (véase Ref. [72] pag. 105). Por su parte, la corriente total en el sistema es la diferencia entre las corrientes en uno y otro sentido (véase Fig. 3.1):

$$\hat{I} = \hat{I}_{L \rightarrow R} - \hat{I}_{R \rightarrow L}. \quad (3.11)$$

Con el argumento del párrafo anterior, las dos intensidades pueden considerarse como variables aleatorias con distribuciones binomiales. En concreto, las densidades de corriente por spin  $dI/d\omega$  están distribuidas como sigue:

$$\frac{d\hat{I}_{L \rightarrow R}}{d\omega} = \begin{cases} e/h & \text{con probabilidad } \alpha f_L(1 - f_R) \\ 0 & \text{con probabilidad } 1 - \alpha f_L(1 - f_R) \end{cases} \quad (3.12)$$

$$\frac{d\hat{I}_{R \rightarrow L}}{d\omega} = \begin{cases} e/h & \text{con probabilidad } \alpha f_R(1 - f_L) \\ 0 & \text{con probabilidad } 1 - \alpha f_R(1 - f_L) \end{cases}, \quad (3.13)$$

donde  $f_{L,R}$  son las funciones de Fermi de los electrodos <sup>2</sup>.

Como estamos interesados en el análisis del shot noise, nos centraremos en el caso de temperatura cero, donde por tanto  $\hat{I}_{R \rightarrow L} = 0$ . La corriente será simplemente el valor medio de la distribución 3.12 sumado a todas las energías en las que tiene lugar el transporte, es decir,

$$\langle \hat{I} \rangle = \int_{E_F}^{E_F + eV} d\omega \langle \frac{d\hat{I}_{L \rightarrow R}}{d\omega} \rangle = \frac{2e\alpha}{h} V, \quad (3.14)$$

donde hemos realizado la suma en spines que introduce simplemente un factor 2.

Del mismo modo, las fluctuaciones o shot noise, que no son más que el segundo momento de la distribución, se expresarán como la varianza de una variable aleatoria binomial

$$\langle \hat{I}^2 \rangle - \langle \hat{I} \rangle^2 = \int_{E_F}^{E_F + eV} d\omega \langle \frac{d\hat{I}_{L \rightarrow R}^2}{d\omega} \rangle - \langle \frac{d\hat{I}_{L \rightarrow R}}{d\omega} \rangle^2 = \frac{4e^2}{h} eV \alpha(1 - \alpha). \quad (3.15)$$

Resultado que concuerda con la expresión (3.9).

Este sencillo argumento nos permite entender un poco mejor la expresión del shot noise. En realidad, hemos aprendido que dicha expresión es fruto de dos cosas: por un lado, del hecho de que los portadores son fermiones y por otro, del hecho de que en un sistema normal sólo hay un tipo de portadores, todos con la misma carga. Como veremos más adelante, en el caso superconductor la cosa cambia ya que existe la posibilidad de procesos donde se transmiten varias cargas, haciendo que la

<sup>2</sup>El origen de estas distribuciones es muy fácil de comprender. Así por ejemplo, un electrón incidiendo desde el electrodo de la izquierda da una contribución  $e/h$  a la densidad de corriente por spin con una probabilidad que es igual al producto de la probabilidad de que ese estado esté ocupado en el lado izquierdo ( $f_L$ ), por la probabilidad de atravesar la barrera ( $\alpha$ ) y por la probabilidad de encontrar un estado vacío al otro lado ( $1 - f_R$ ). Esto da lugar a la distribución  $\frac{dI_{L \rightarrow R}}{d\omega}$ .

corriente no esté distribuida binomialmente sino de forma ligeramente más compleja. Digamos por último que este argumento se extiende de manera trivial para el caso de temperatura finita llegando hasta el resultado general dado por la ecuación (3.10). Una derivación rigurosa de la función de distribución de la carga transmitida en un conductor normal se puede encontrar en la Ref. [162].

### 3.3 Shot noise en un contacto N-S

Al igual que en un contacto N-N, en el caso N-S el problema admite una solución estacionaria, es decir, el ruido dado por (3.6) no depende del tiempo. En esta sección nos concentraremos en el análisis del ruido a temperatura y frecuencia cero. Como dijimos en la introducción sólo prestaremos atención a los resultados sin pararnos a detallar los cálculos. El objeto de esta sección es el de estudiar este caso sencillo donde ya interviene un elemento superconductor, lo que nos permitirá ganar cierta intuición para el caso general S-S.

Como comentamos en el apartado 2.3, en el caso N-S hay esencialmente dos tipos de procesos que contribuyen a la corriente (véase Fig. 3.2). Por un lado están los procesos de cuasipartículas que tienen como resultado neto la transmisión de una carga  $e$  y que sólo tienen lugar a temperatura cero cuando el voltaje es  $eV \geq \Delta$ . Por otro lado, se tiene la posibilidad de una reflexión Andreev en la que se transmite un par de Cooper. Además, este proceso puede tener lugar a cualquier voltaje. El shot noise se puede expresar en términos de las probabilidades de estos dos procesos,  $T_N$  y  $R$  respectivamente, cuyas expresiones vienen dadas por la ecuación (2.27). La expresión que adopta el shot noise para un voltaje arbitrario es

$$S = \frac{4e^2}{h} \int_0^{eV} d\omega \{4R(\omega)(1 - R(\omega)) + T_N(\omega)(1 - T_N(\omega)) - 4R(\omega)T_N(\omega)\}. \quad (3.16)$$

Resultado que coincide con el de las referencias [149, 152]. En la figura 3.3 se representa el shot noise como función del voltaje para diversas transmisiones. Por comparación se muestra también en dicha figura la corriente para las mismas transmisiones. Antes de comentar alguna de las características más destacables de esta figura, pasaremos a estudiar analíticamente diversos casos.

Para voltajes menores que el gap ( $eV < \Delta$ ) el único proceso que contribuye a la corriente es la reflexión Andreev, de modo que la expresión (3.16) se reduce en este caso a

$$S = \frac{16e^2}{h} \int_0^{eV} d\omega R(\omega)(1 - R(\omega)) ; eV \leq \Delta. \quad (3.17)$$

En términos de la transmisión normal  $\alpha$  se puede expresar explícitamente como



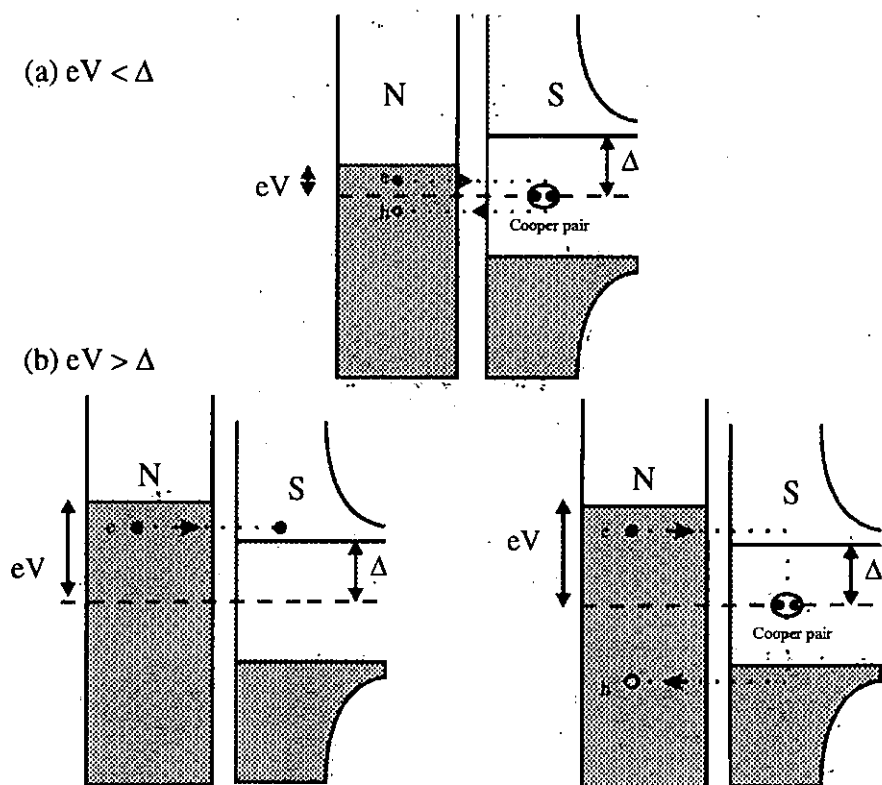


Figura 3.2: Diferentes procesos en el túnel N-S. En el panel (a) se muestra la reflexión Andreev que es el único proceso que puede tener lugar para  $eV < \Delta$  a temperatura cero. Para  $eV \geq \Delta$  también puede tener lugar el túnel de cuasipartículas representado en la figura (b) a la izquierda.

$$S = \frac{64e^2}{h} \Delta \frac{\alpha^2(1-\alpha)}{(2-\alpha)^4} \int_0^{eV/\Delta} dz \frac{1-z^2}{\left[1 - \frac{4(1-\alpha)}{(2-\alpha)^2} z^2\right]^2}. \quad (3.18)$$

En el régimen lineal ( $eV \ll \Delta$ ) esta expresión nos lleva hasta

$$S = \frac{64e^2}{h} \frac{\alpha^2(1-\alpha)}{(2-\alpha)^4} V, \quad (3.19)$$

resultado estudiado en la referencia [150] para el caso de muchos canales <sup>3</sup>.

<sup>3</sup>Es fácil calcular la integral que aparece en la expresión (3.18) para cualquier voltaje, pero el resultado analítico es un poco largo y no merece la pena detallarlo aquí.

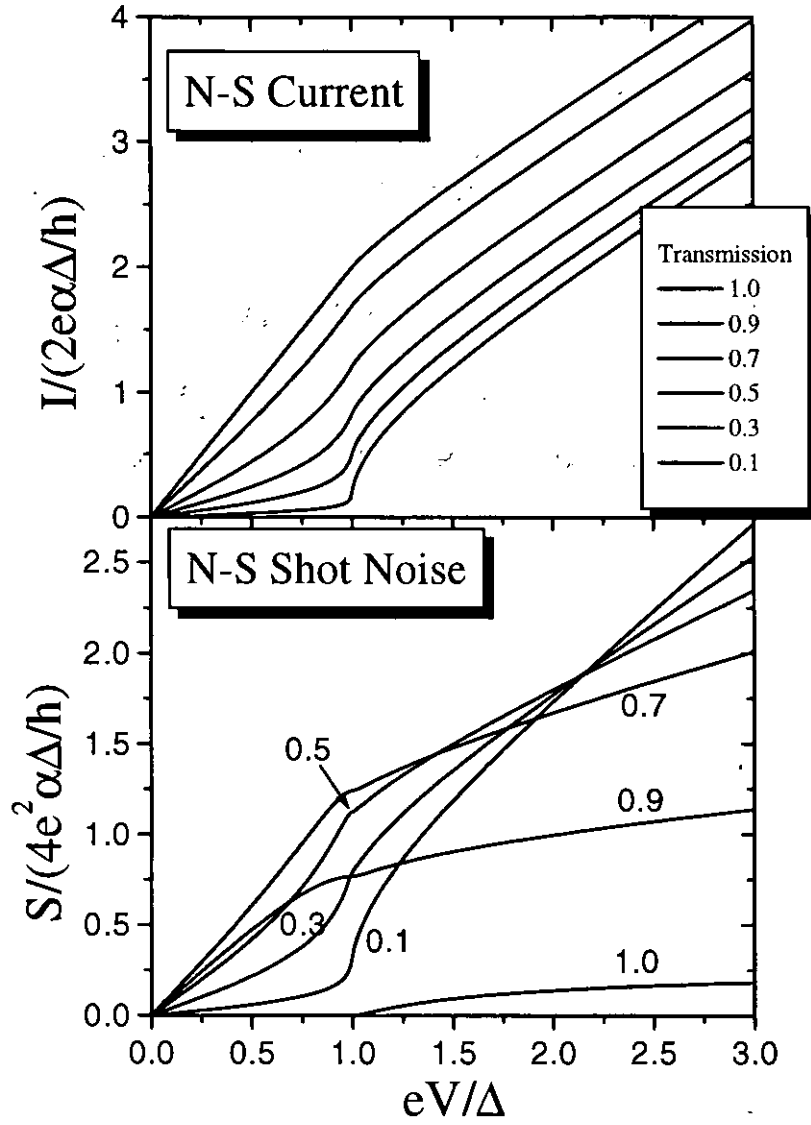


Figura 3.3: Shot noise y corriente en un contacto N-S a temperatura cero como función del voltaje para diversas transmisiones.

En el caso de voltajes  $eV \geq \Delta$ , los dos procesos comentados contribuyen a la corriente y el shot noise viene dado por la ecuación (3.16). La contribución para energías fuera del gap se puede expresar explícitamente en función de la transmisión como

$$S_{out} = \frac{8e^2}{h} \alpha \Delta \int_1^{eV/\Delta} dz \frac{(2-\alpha)z\sqrt{z^2-1} - \alpha(z^2-1)}{[\alpha z + (2-\alpha)\sqrt{z^2-1}]^2}. \quad (3.20)$$

Otra característica interesante que presenta el ruido es que a voltajes grandes ( $eV \gg \Delta$ ) aparece un *exceso de ruido* con respecto al caso normal, es decir, a voltajes grandes comparados con el gap el ruido en un contacto N-S adopta la expresión

$$S(eV \gg \Delta) = \frac{4e^2}{h} eV \alpha (1-\alpha) + S_{exc}, \quad (3.21)$$

donde  $S_{exc}$  es una función exclusivamente de la transmisión y cuya forma se detalla en la figura 3.4. Como podemos ver no es una función monótona creciente como ocurría con el exceso de corriente. En particular, cuando  $\alpha = 1$  el ruido en exceso vale  $(2/5)eI_{exc}$ .

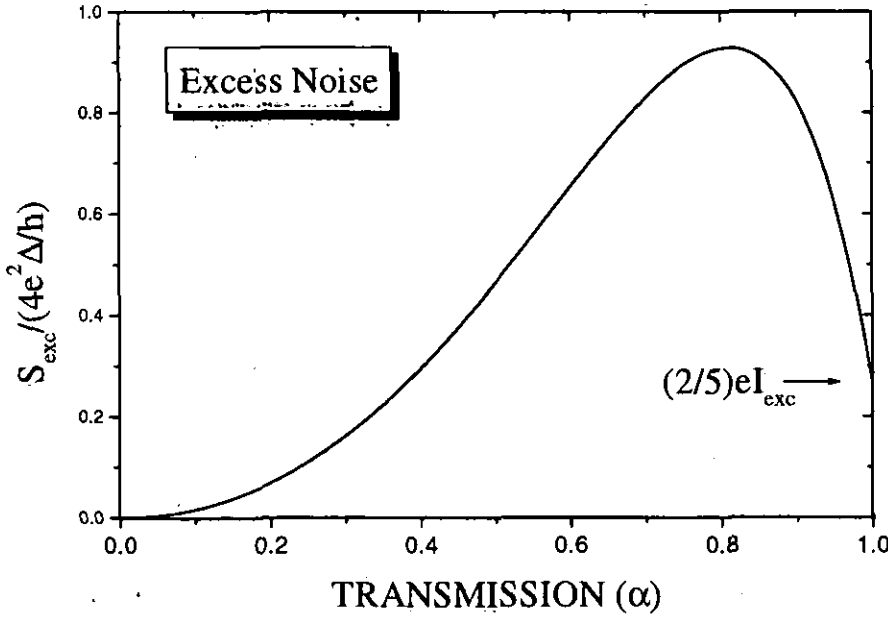


Figura 3.4: Exceso de ruido en un contacto N-S a temperatura cero como función de la transmisión.

Una vez detallado los diferentes límites analíticos daremos marcha atrás para comentar algunas características destacables del shot noise, tal y como aparecen en la figura 3.3. En concreto, vamos a destacar dos: en primer lugar, se puede apreciar que en el límite túnel el shot noise tiene una forma similar al de la corriente. Esto se entiende ya que en este caso estamos en el límite Poisson donde el shot noise es proporcional a la corriente, y la proporcionalidad la marca la carga de los portadores. Enseguida nos ocuparemos de dicha carga. En segundo lugar, nótese que el shot para  $\alpha = 1$  se anula en el interior del gap, mientras que no ocurre así fuera del mismo. Esto se entiende del siguiente modo: en el interior del gap ( $eV < \Delta$ ) el único proceso que contribuye es la reflexión Andreev, como vemos en la expresión (3.17). Para  $\alpha = 1$  tenemos que  $R = 1$  con lo que el shot noise se anula, reflejo del principio de exclusión de Pauli. Sin embargo, para  $eV > \Delta$  hay dos procesos contribuyendo, cuyas probabilidades suman uno ( $T_N + R = 1$ ) para  $\alpha = 1$ . La expresión del ruido en este caso se reduce a

$$S = \frac{4e^2}{h} \int_{\Delta}^{eV} d\omega R(\omega)(1 - R(\omega)), \quad (3.22)$$

que no se anula porque la reflexión Andreev fuera del gap tiene una probabilidad menor que uno.

Como comentamos en la introducción del capítulo el shot noise nos proporciona información sobre la carga de los portadores de la corriente eléctrica. En particular, en el límite Poisson, es decir, en el límite túnel, los portadores están descorrelacionados temporalmente y el ruido es proporcional a la corriente  $S_{Poisson} = 2qI$ , donde  $q$  es la carga de dichos portadores. Así pues, el cociente  $S/2I$  nos permite obtener la carga transmitida en los diversos procesos. En particular, en un contacto N-S nos permitirá saber cuál es la carga transmitida en una reflexión Andreev (algo que por otra parte todos sabemos). En la figura 3.5 mostramos la carga efectiva definida como  $q = S/2eI$  como función del voltaje para diversas transmisiones. Lo más destacable es que en el límite túnel (véase la curva de  $\alpha = 0.1$ ) esta carga es igual a  $2e$  en el interior del gap e igual a  $e$  para voltajes mayores que  $\Delta$ . Esto simplemente nos está indicando que realmente en una reflexión Andreev se transmite un par de Cooper y que para  $eV \geq \Delta$  el transporte está controlado por procesos monoeléctricos. Como vemos, para transmisiones mayores no se pueden identificar cargas bien definidas.

Finalizaremos esta sección con la generalización del argumento con las manos que introducimos para el caso N-N. Para temperatura cero la distribución de la corriente dada en (3.12) ahora se puede expresar como

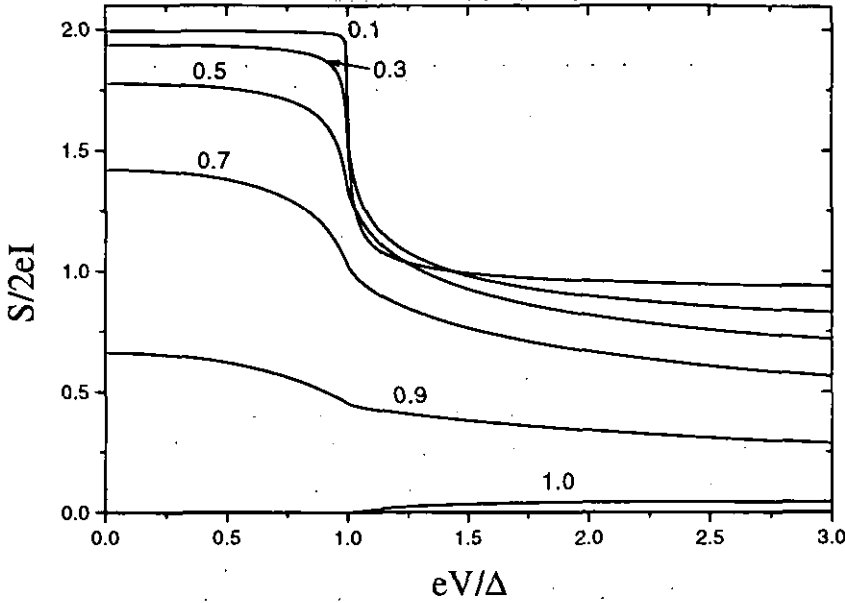


Figura 3.5: Carga efectiva  $q = S/2I$  en unidades de la carga del electrón en un contacto N-S a temperatura cero como función del voltaje para distintas transmisiones:

$$\frac{d\hat{I}_{L \rightarrow R}}{d\omega} = \begin{cases} 2e/h & \text{con probabilidad } R; \omega \in [0, eV] \\ e/h & \text{con probabilidad } T_N; \omega \in [\Delta, eV] \\ 0 & \text{con probabilidad } 1 - R - T_N; \omega \in [0, eV], \end{cases} \quad (3.23)$$

que nos indica que la corriente está distribuida binomialmente en el interior del gap, con portadores cuya carga es  $2e$ , y trinomialmente fuera del gap con la posibilidad de tener portadores de carga  $2e$  y carga  $e$ . Con esta distribución un cálculo de las fluctuaciones, similar al realizado en el caso N-N, nos conduce de forma directa hasta la expresión general (3.16) para el shot noise. El cálculo riguroso de la función de distribución de la carga transmitida en un contacto N-S ha sido llevado a cabo por Muzykantskii y Khmel'nitskii [151].

### 3.4 Shot noise y transferencia de cargas múltiples en un SQPC

En esta sección presentaremos los resultados que realmente constituyen la parte novedosa de nuestro trabajo. Estudiaremos como se reflejan en el ruido las correlaciones entre los diversos procesos múltiples en un contacto puntual superconductor. En particular, haremos hincapié en el estudio de la carga transmitida en las reflexiones Andreev múltiples. Del análisis llevado a cabo para la corriente en el capítulo anterior, parece natural inferir que en las MARs se transportan cargas múltiples. Sin embargo, no es obvio cómo estos procesos se van a reflejar en el ruido, ya que no existen excitaciones múltiples en un superconductor. La duda es si vamos a observar correlaciones entre diversos pares de Cooper o si realmente tiene lugar el transporte coherente de cargas múltiples.

Comenzaremos por comentar las características de la componente continua del shot noise a frecuencia cero,  $S$ , como función del voltaje y la transmisión obtenidas numéricamente. Después nos concentraremos en algunos límites específicos en los cuales se pueden obtener resultados analíticos. En la figura 3.6 se muestra el comportamiento de  $S$  como función del voltaje para diferentes valores de la transmisión  $\alpha$ . Por comparación también se muestra la componente continua de la corriente. Como se puede observar en el shot noise destacan las siguientes características:

1. Presencia de una estructura pronunciada dentro del gap ( $eV < 2\Delta$ ). Mientras que en la corriente dc la estructura subarmónica es sólo pronunciada para transmisiones pequeñas, en el caso del ruido esta persiste hasta transmisiones cercanas a uno.
2. En el límite túnel el shot noise muestra una clara estructura subarmónica que consiste en una serie de saltos en voltajes  $eV_n = 2\Delta/n$  ( $n$  entero), es decir, como en la corriente.
3. Para transmisiones más grandes hay un aumento notable del ruido a voltajes pequeños.
4. Para  $\alpha = 1$  el ruido se reduce enormemente.
5. Para voltajes  $eV \gg 2\Delta$  el shot noise muestra un *exceso de ruido* con respecto al caso normal.

Antes de analizar las distintas características del shot noise, echemos un vistazo a la carga efectiva,  $q(V) = S/2I$ , con el objetivo de responder a la pregunta sobre la carga transmitida en una MAR. En la figura 3.7(a) se muestra la carga efectiva como función del voltaje para diferentes transmisiones. Como se puede ver, dentro del gap

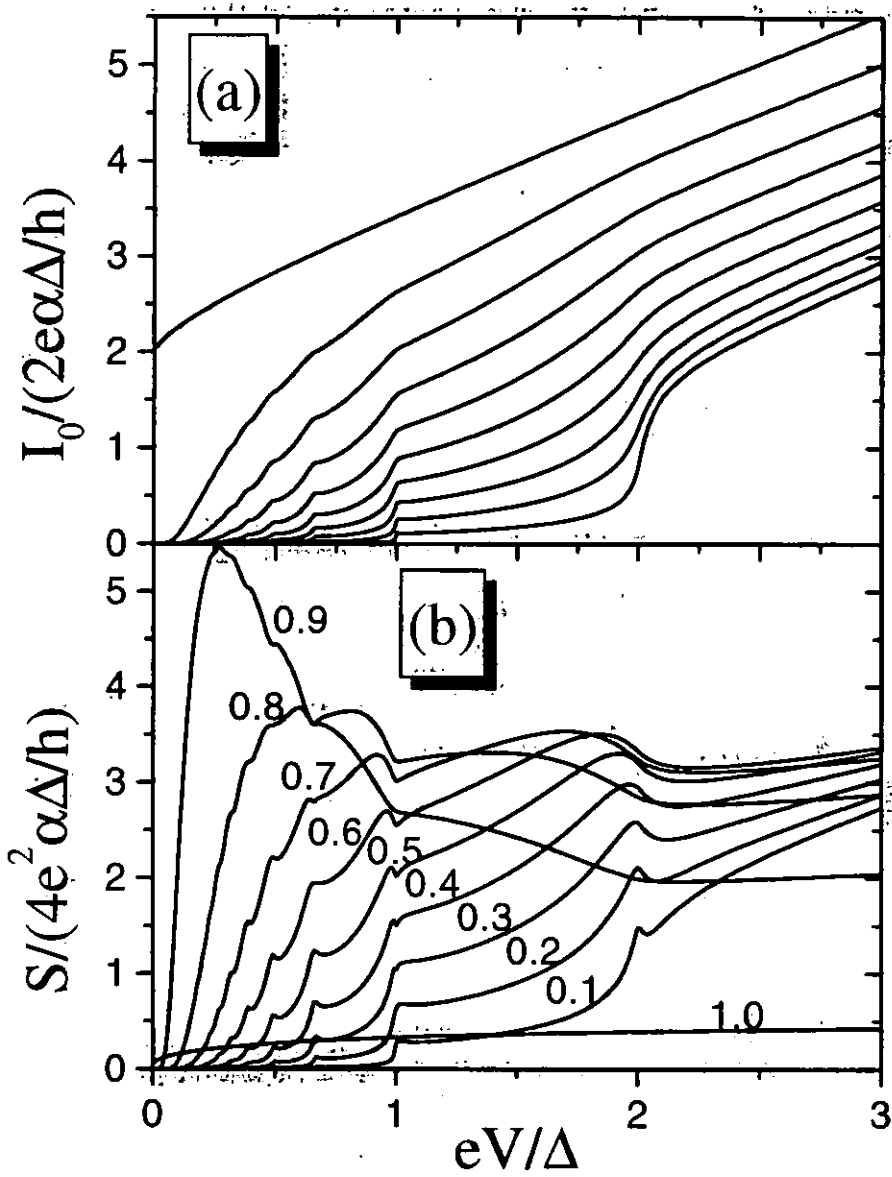


Figura 3.6: (b) Shot noise a frecuencia y temperatura cero en un contacto S-S como función del voltaje para distintas transmisiones. (a) Corriente continua para las mismas transmisiones que en el shot noise.

( $eV < 2\Delta$ ) el shot noise puede ser mucho más grande que el ruido Poisson ( $S_{Poisson} = 2eI$ ). Como explicaremos en breve esto es una consecuencia de que tengan lugar reflexiones Andreev múltiples. En particular, vemos como cuando nos acercamos al límite túnel la carga efectiva tiende a exhibir un comportamiento escalonado y se pueden identificar múltiplos enteros de la carga del electrón. Para transmisiones más grandes la carga  $q(V)$  aumenta al disminuir el voltaje de forma más continua hasta que diverge como  $1/V$  a voltajes pequeños.

Analizaremos en primer lugar el régimen túnel. En este límite podemos llevar a cabo un análisis secuencial similar al que hicimos en su momento para la corriente continua. Como dijimos allí, en este caso podemos identificar la probabilidad  $R_n$  de una MAR de orden  $n$  que da la contribución principal a la corriente dc cuando  $2\Delta/n \leq eV \leq 2\Delta/(n-1)$ . Recordemos que en términos de estas probabilidades, dadas por la ecuación (2.42), la corriente continua  $I_0$  se puede escribir como

$$I_0(V) = \frac{2e}{h} \int d\omega \sum_{n=1}^{\infty} n R_n(\omega, V). \quad (3.24)$$

En términos de estos  $R_n$  el shot noise en el límite túnel se puede expresar como

$$S = \frac{4e^2}{h} \int d\omega \left\{ \sum_{n=1}^{\infty} n^2 R_n - \left( \sum_{n=1}^{\infty} n R_n \right)^2 \right\}. \quad (3.25)$$

Esta expresión se entiende fácilmente a la luz del argumento que hemos venido haciendo en los casos N-N y N-S. En el caso de un contacto S-S a cada voltaje existe la posibilidad de que ocurran diversas MARs con cargas  $ne$ . Esto hace que la corriente siga una distribución multinomial marcada por las diversas probabilidades  $R_n$ . Es fácil darse cuenta de que la ecuación (3.25) nos es más que la expresión de la varianza de una variable aleatoria distribuida multinomialmente.

Las expresiones (3.24-25) nos permiten analizar la carga efectiva en el régimen túnel. Cuando la transmisión va a cero la principal contribución a la corriente a cada voltaje viene del proceso de orden más bajo posible. En otras palabras, a cada voltaje se selecciona la MAR de orden más bajo con probabilidad distinta de cero. De este modo, y como se puede ver fácilmente de las ecuaciones (3.24-25), la carga efectiva muestra un comportamiento escalonado descrito por la fórmula

$$\lim_{\alpha \rightarrow 0} q/e = 1 + \text{Integer} \left[ \frac{2\Delta}{eV} \right]. \quad (3.26)$$

Esto significa que en el límite túnel la carga se transfiere en múltiplos enteros de la carga del electrón, es decir, la carga está cuantizada. Además, lo importante es que en este régimen podemos aislar las diversas MARs. En este sentido, el resultado anterior nos dice que *en una MAR de orden  $n$  se transmite una carga  $ne$* . Así pues,



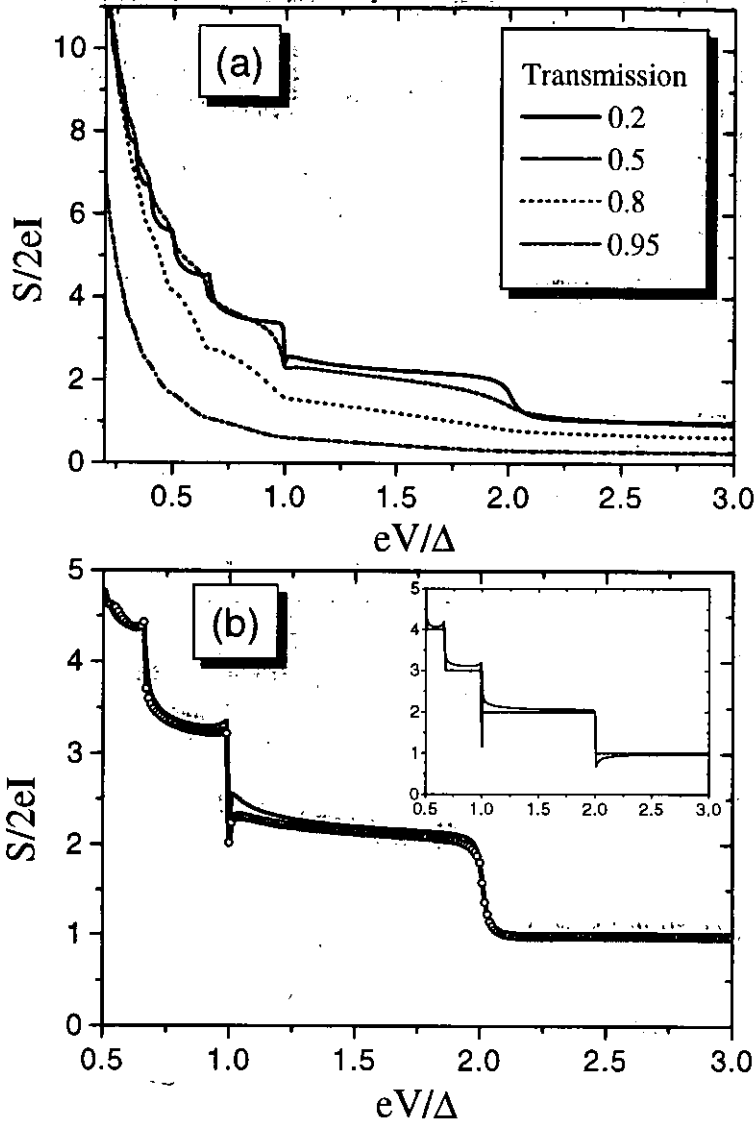


Figura 3.7: (a) Carga efectiva como función del voltaje para distintas transmisiones en un contacto S-S a temperatura cero. (b) Comparación entre el resultado exacto (línea continua) y la aproximación túnel (círculos) dada por las expresiones (3.24-25) para  $\alpha = 0.1$ . El inset muestra el resultado exacto (línea continua) para  $\alpha = 0.01$  y la función escalonada (línea discontinua) correspondiente al límite  $\alpha \rightarrow 0$ .

en el límite túnel, o si se quiere en el límite Poisson, tenemos el túnel de portadores descorrelacionados en el tiempo que poseen cargas múltiples.

En el inset de la figura 3.7(b) mostramos la carga efectiva para el caso  $\alpha = 0.01$  en comparación con la función escalonada (3.26). También en esta figura se puede ver la comparación entre la aproximación túnel dada por las expresiones (3.24-25) y el resultado exacto a una transmisión no tan pequeña de  $\alpha = 0.1$ . La aproximación túnel nos permite entender las ligeras desviaciones de los valores enteros que se pueden observar a transmisiones finitas. Cuando la transparencia no es extremadamente pequeña, a cada voltaje coexisten diferentes MARs con distintas cargas haciendo que la carga efectiva no esté perfectamente definida, en el sentido de que no aparecen valores enteros.

Cuando la transmisión aumenta la visión secuencial deja de funcionar debido a la interferencia entre los diversos procesos que contribuyen a la corriente. Como consecuencia la cuantización de la carga encontrada en túnel desaparece progresivamente, como se puede ver en la figura 3.7(a). La estructura del shot noise en el interior del gap para transmisiones intermedias es una consecuencia de la competición entre la reducción del ruido por el principio de exclusión de Pauli y la contribución de un número creciente de MARs con diferentes cargas, que tiende a aumentar el ruido. Pero además, hay un factor adicional que complica mucho el análisis del ruido para cualquier transmisión. Como sabemos, en un contacto S-S además de la componente continua en la corriente tenemos todos los armónicos de la frecuencia Josephson. Estas componentes alternas también fluctúan en el tiempo y dan su propia contribución a la componente continua del shot noise. En el límite túnel esta contribución es despreciable y, como hemos mostrado previamente, uno puede expresar el ruido exclusivamente en términos de los procesos que tienen lugar en la corriente continua. Sin embargo, cuando la transmisión aumenta la contribución de las componentes ac es más y más importante, especialmente a voltajes pequeños, complicando así el análisis del ruido <sup>4</sup>.

En el límite de transmisión perfecta el análisis del ruido se simplifica de nuevo debido a la ausencia de reflexión normal. Dentro de nuestra teoría se puede obtener una sencilla expresión para el shot noise en el caso  $\alpha = 1$ :

$$S = \frac{8e^2}{h} \int d\omega \left[ \sum_{n=0}^{\infty} R_n(1 - R_n) \right] \left[ 1 + 2 \sum_{k=1}^{\infty} \prod_{l=1}^k |a(\omega + leV)|^2 \right], \quad (3.27)$$

donde  $R_n$  son las probabilidades de las reflexiones Andreev múltiples, que en este caso vienen dadas por  $R_n(\omega) = \prod_{m=0}^n |a(\omega - meV)|^2$ ;  $\omega \in [neV, (n+1)eV]$ , donde  $a(\omega)$  es la amplitud de una reflexión Andreev en una interfase N-S dada por (2.48).

<sup>4</sup>Debe quedar claro que en los resultados mostrados para el shot noise se computa todas las contribuciones a la componente continua, sea cual sea su origen.

Se puede mostrar fácilmente que esta expresión es equivalente a la obtenida por Averin e Iman en la Ref. [156]. En esta expresión vemos que la gran reducción del ruido que tiene lugar a transmisión perfecta (ver Fig. 3.6) se debe a que las reflexiones Andreev tienen probabilidad uno dentro del gap.

Otro límite interesante de analizar es de voltajes grandes ( $eV \gg 2\Delta$ ). Al igual que en el caso N-S, el shot noise presenta un exceso de ruido a voltajes grandes con respecto al caso normal, de tal modo que

$$S(eV \gg 2\Delta) = \frac{4e^2}{h} \alpha(1 - \alpha)V + S_{exc}, \quad (3.28)$$

es decir, es igual al shot noise de un contacto normal más un "exceso"  $S_{exc}$ . Este exceso tiene el mismo origen que el exceso de corriente, que no es otro que la contribución de la reflexión Andreev de orden más bajo. Obtenemos que para temperatura cero  $S_{exc}$  es dos veces el exceso de ruido para el contacto N-S de la misma transmisión. De este modo, la dependencia de  $S_{exc}$  en la transmisión se puede observar en la figura 3.4. En particular, esta relación entre el exceso de ruido de un contacto N-S y el de un contacto S-S da  $S_{exc} = (2/5)eI_{exc}$  para el caso de transmisión perfecta, lo que está de acuerdo con el resultado de la referencia [155]. Por último, es importante señalar que para alcanzar todo el exceso de ruido dado en la figura 3.4 uno tiene que irse a voltajes realmente grandes, mucho más grandes que en el caso de la corriente.

Para acabar con el análisis de los resultados teóricos diremos algunas palabras acerca de la validez de nuestra teoría en el límite de voltajes pequeños ( $eV \ll \Delta$ ). Como explicamos extensamente en el capítulo anterior, en este límite la energía de relajación  $\eta$  asociada a procesos inelásticos juega también un papel. Esta energía de relajación introduce un cut-off en las reflexiones múltiples determinando el comportamiento de la corriente y del ruido cuando se hace comparable al voltaje. El efecto que tiene esta energía es especialmente importante en transmisiones cercanas a uno. Para ilustrar su efecto mostramos en la figura 3.8 el shot noise a transmisión perfecta para diversos valores de  $\eta$  en el límite de voltajes pequeños. Como vemos el efecto es mucho más apreciable que en la corriente y nos indica que uno debe tener en cuenta esta escala de energías para la correcta determinación del transporte a voltajes pequeños.

En un experimento reciente Dieleman *et al.* [154] observaron por primera vez un shot noise mucho más grande que el ruido Poisson en una unión túnel S-I-S (NbN/MgO/NbN). La aparición de estructura subarmónica en estas uniones túnel se debe a la presencia de defectos en la barrera que hacen que haya algunos canales que conduzcan con una transmisión apreciable. Una comparación detallada entre estos experimentos y nuestros resultados teóricos no es posible debido a la incertidumbre en los distintos parámetros de la unión. En definitiva, no conocemos cuál es la distribución de transmisiones en esta unión túnel. En los resultados experimentales

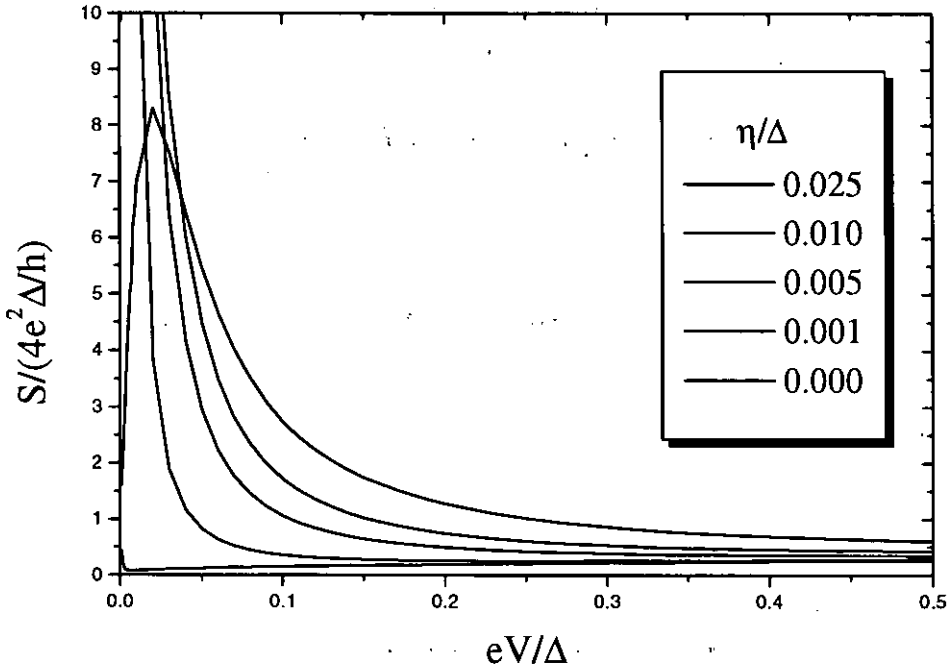


Figura 3.8: Shot noise para  $\alpha = 1$  y diversos valores de la energía de relajación  $\eta$  a voltajes pequeños. Las curvas van de menor a mayor  $\eta$  de abajo a arriba.

que se muestran en la referencia [154] se estimó una transmisión media de  $\alpha = 0.17$ . Si uno compara los resultados para el shot noise y la carga efectiva para esas transmisiones (véase figuras 3.6 y 3.7) con las figuras 4 y 5 de la referencia [154], se ve que existe un acuerdo cualitativo notable. En particular, reproducimos la estructura alrededor de  $eV = 2\Delta$  en el ruido y el aumento continuo de la carga efectiva al disminuir el voltaje. Si bien el acuerdo es satisfactorio, para investigar la evolución exacta del shot noise con la transmisión sería deseable realizar el experimento en un sistema más controlable como es el caso de los contactos atómicos [140, 143]. En este caso debería ser posible observar la evolución exacta del ruido con la transmisión y sobre todo identificar la carga transferida en las diversas MARs. Además, el shot noise nos aporta una información que podría ser utilizada para la determinación de la distribución de transmisiones de un contacto atómico, de forma similar a como se hizo con la corriente [140].

En conclusión, hemos analizado teóricamente el shot noise en un contacto S-S para transmisión y voltaje arbitrarios. Hemos mostrado que:

- El shot noise puede ser mucho más grande que el ruido Poisson ( $S_{Poisson} = 2eI$ ) debido a que tienen lugar reflexiones Andreev múltiples en las que se transfieren cargas múltiples de la carga del electrón.
- El shot noise exhibe una estructura dentro del gap ( $eV < 2\Delta$ ) que persiste hasta transmisiones cercanas a uno.
- En el régimen túnel la estructura dentro del gap consiste en una serie de saltos a voltajes  $eV_n = 2\Delta/n$  ( $n$  integer), es decir, igual que en el caso de la corriente continua.
- En el régimen túnel la carga efectiva  $q(V) = S/2I$  muestra un comportamiento escalonado donde uno puede identificar múltiplos enteros de la carga del electrón. **En este límite uno puede aislar la contribución de una MAR de orden  $n$  y medir su carga, resultando ser esta igual a  $ne$ .**
- Para transmisiones más altas la carga no está bien definida debido a la mezcla de MARs que llevan distintas cargas.
- Para  $\alpha = 1$  el shot noise se reduce mucho debido a que las distintas MARs tienen probabilidad uno en el interior del gap.
- Nuestros resultados teóricos reproducen cualitativamente los resultados experimentales de la referencia [154]. Sin embargo, una comparación cuantitativa detallada requiere que se realicen nuevos experimentos en sistemas más controlados como los contactos atómicos, donde es de esperar que exista un acuerdo similar al obtenido en el caso de la corriente.



## Capítulo 4

# Túnel resonante y reflexiones Andreev

### 4.1 Introducción

En la última década el avance de las técnicas de fabricación en microelectrónica ha permitido el diseño de sistemas de tamaño nanométrico, en los cuales la densidad de estados está compuesta por un conjunto de niveles discretos cuyo espaciado medio permite que puedan ser resueltos. Ejemplos de este tipo de sistemas lo constituyen los puntos cuánticos o *quantum dots* semiconductores (ver [163] y referencias allí dentro) y las partículas o islas metálicas [164, 165].

Este capítulo, basado en el artículo [166], está dedicado al estudio del túnel resonante a través de este tipo de sistemas acoplados a electrodos superconductores. La motivación para este estudio es doble. Por un lado, queremos analizar como el transporte superconductor que hemos estudiado hasta ahora se modifica por la presencia de una transmisión resonante. Por otro lado, este trabajo nos servirá como punto de partida para la comprensión de algunos fenómenos de correlación en combinación con el transporte superconductor. Así, en nuestro horizonte está el estudiar el bloqueo de Coulomb (Coulomb blockade) en sistemas superconductores y el efecto Kondo en diversas situaciones como puntos cuánticos, impurezas e islas metálicas con electrodos superconductores.

En los últimos años se ha prestado gran atención al estudio de efectos de carga en islas superconductoras donde el gap es mucho mayor que el espaciado medio de niveles [167, 168, 169, 170, 171, 172, 173, 174, 175]. Menos atención se le ha prestado al caso en el que los niveles individuales pueden ser resueltos [176, 177, 178]. En este capítulo nos centraremos en esta última situación en el caso en el que los dos electrodos son superconductores.

Cuando uno estudia el transporte superconductor a través de pequeños sistemas

como los mencionados anteriormente, muchas son las escalas de energía que entran en juego: gap superconductor, espaciado de niveles, energía de carga, temperatura, voltaje, tunneling rates, etc. Nosotros analizaremos dos situaciones en las que el espaciado de niveles es mucho mayor que el gap. Los siguientes párrafos están dedicados a la descripción de ambas situaciones.

En primer lugar, estudiaremos el caso correspondiente a un experimento reciente realizado por Ralph *et al.* [164]. En este trabajo los autores pudieron resolver los estados electrónicos individuales en el túnel a través de una partícula nanométrica de Al débilmente acoplada a electrodos superconductores también de Al (ver Fig. 4.1(a)). En estas partículas de diámetro  $< 10\text{ nm}$ , el espaciado medio de los niveles single-particle,  $\delta$ , es mucho mayor que el gap superconductor  $\Delta$ <sup>1</sup>. Además, la energía de carga  $E_C$  es la escala de energías más grande. Como veremos más adelante, este caso es muy sencillo de analizar teóricamente ya que la enorme energía de carga junto con el acoplamiento débil con los electrodos, hacen que sólo los procesos de cuasipartículas contribuyan a la corriente.

En segundo lugar, analizaremos el caso en el que el acoplamiento con los electrodos no sea tan débil y la energía de carga sea menor, de tal modo que las reflexiones Andreev múltiples contribuyan al transporte. En concreto, estudiaremos como la estructura subarmónica se modifica por la presencia de una transmisión resonante. Un experimento ideal para este caso sería aquel en el que tanto la posición del nivel resonante como el acoplamiento a los electrodos se pudiera modificar de forma controlada, como en los átomos artificiales [163]. Esta situación se representa esquemáticamente en la figura 4.1(b).

El resto del capítulo está organizado como sigue. En la sección 4.2 presentaremos el modelo utilizado para estudiar el túnel resonante, así como el método para resolverlo. En la sección 4.3 nos ocuparemos del estudio del transporte a través de partículas metálicas. La sección 4.4 está dedicada al análisis de la estructura subarmónica en presencia de una transmisión resonante. En la sección 4.5 resumiremos las conclusiones de este capítulo. Finalmente, en la sección 4.6 haremos algunos comentarios acerca del trabajo futuro y problemas abiertos relacionados con lo expuesto en esta primera parte de la tesis.

## 4.2 Modelo para un sistema resonante

Como decíamos en la introducción, en el estudio de un pequeño punto cuántico<sup>2</sup> conectado a electrodos superconductores entran en juego muchas escalas de energía. Para analizar en detalle la situación  $\delta \gg \Delta$ , nos restringiremos al caso en el que el

<sup>1</sup>Debido a que  $\delta \gg \Delta$ , estas partículas de Al no presentan ningún indicio de superconductividad.

<sup>2</sup>Con punto cuántico nos referiremos a todos aquellos sistemas como: dots semiconductores, islas metálicas, etc.



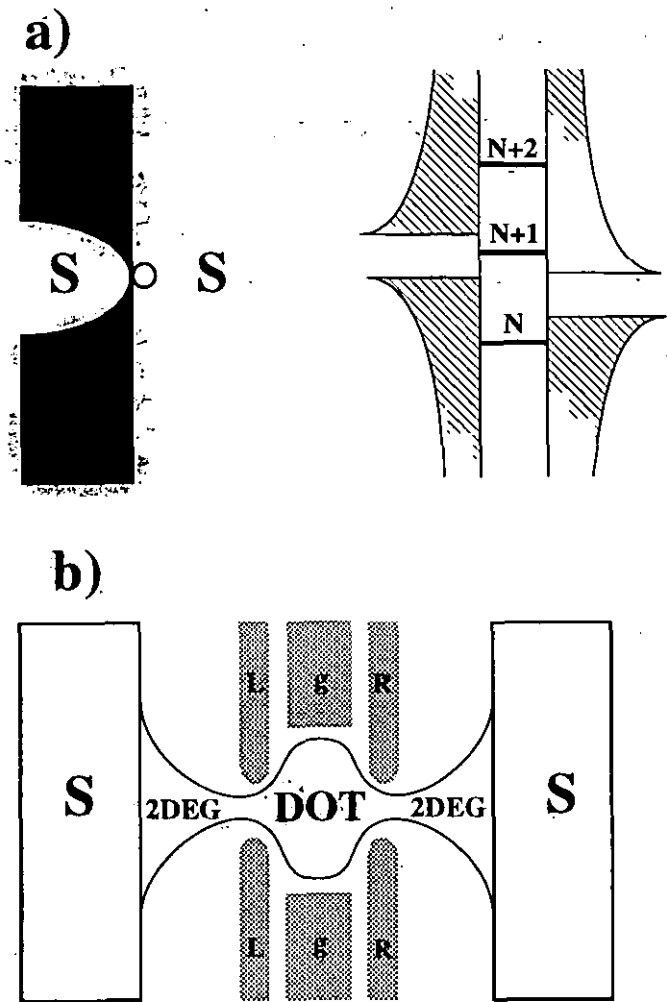


Figura 4.1: Representación esquemática de las dos situaciones que se estudian en este capítulo. (a) Túnel a través de una partícula metálica débilmente acoplada a electrodos superconductores. (b) Quantum dot definido en un 2DEG y acoplado a electrodos superconductores. En la parte superior derecha se muestra un esquema típico de la densidad de estados en estos dos sistemas.

transporte tiene lugar a través de un único nivel resonante. Más adelante daremos algunas indicaciones de como se generalizarían los resultados al caso de muchos niveles. Para describir esta situación física utilizaremos una extensión natural del formalismo hamiltoniano descrito en el capítulo 2. Describiremos el túnel a través de un nivel resonante con el hamiltoniano

$$\hat{H} = \hat{H}_L + \hat{H}_R + \sum_{\nu, \sigma} (t_\nu \hat{c}_{\nu\sigma}^\dagger \hat{c}_{0\sigma} + t_\nu^\dagger \hat{c}_{0\sigma}^\dagger \hat{c}_{\nu\sigma}) + \sum_{\sigma} \epsilon_0 \hat{n}_{0\sigma} + U \hat{n}_{0\uparrow} \hat{n}_{0\downarrow}, \quad (4.1)$$

donde  $\hat{H}_L$  y  $\hat{H}_R$  son los hamiltonianos BCS que describen los electrodos superconductores desacoplados. Supondremos una unión simétrica en la que  $\Delta_L = \Delta_R = \Delta$  es el gap. Por su parte,  $\epsilon_0$  es el nivel resonante en el punto cuántico,  $t_\nu$  con  $\nu = L, R$  son los hoppings que conectan el nivel con los electrodos, y  $U$  describe la interacción Coulomb en el punto cuántico. Este parámetro es básicamente la energía de carga  $E_C$  que se relaciona con la capacidad del punto cuántico como  $U \sim e^2/2C$ . Además, para la discusión subsiguiente es conveniente introducir los tunneling rates normales  $\Gamma_\nu = \pi |t_\nu|^2 \rho_\nu(\mu)$ , donde  $\rho_\nu(\mu)$  son las densidades de estados normales de los electrodos al nivel de Fermi.

El hamiltoniano (4.1) no es más que el hamiltoniano de Anderson [179], que se ha utilizado ampliamente en la literatura para tratar el caso de electrodos normales [180, 181, 110, 182]. Este hamiltoniano junto con las técnicas de funciones de Green proporcionan un marco adecuado para estudiar la correlación debida a la interacción electrón-electrón en el punto cuántico, dando lugar a fenómenos como el bloqueo de Coulomb o el efecto Kondo. Sin embargo, en las dos situaciones que vamos a investigar en este capítulo, los efectos de correlación, asociados con el término de la  $U$ , se pueden tomar en cuenta de forma muy sencilla o simplemente se pueden ignorar. El caso de la situación experimental de la referencia [164] corresponde al caso  $U \gg \Delta \gg \Gamma_{L,R}$ . En este caso, es muy improbable una doble ocupación del nivel del punto cuántico y esta situación se puede simular reemplazando el hamiltoniano del punto cuántico aislado por un nivel efectivo no degenerado. La segunda situación que vamos a analizar corresponde al caso en el que los acoplamientos no son despreciables ( $\Gamma_{L,R} \sim \Delta$ ) y la capacidad del punto cuántico es suficientemente grande como para que desaparezca el bloqueo de Coulomb ( $\Gamma_{L,R} \sim U$ ). En este caso el sistema se comporta como si fuera un único nivel con degeneración de spin situado en  $\epsilon \simeq \epsilon_0 + U < n_0 >$ , es decir, que una aproximación Hartree restringida para el término de la  $U$  sería razonable.

Con esta aproximación de campo medio el problema se convierte en un problema one-electron muy similar al analizado en el capítulo 2. Al igual que allí, utilizaremos técnicas de funciones de Green fuera del equilibrio para resolver el modelo de forma exacta. Como mostramos en el capítulo 2, estas técnicas nos permiten obtener resultados no perturbativos válidos para cualquier acoplamiento, con lo que podremos analizar las dos situaciones mencionadas de forma unificada. Dada la semejanza de este problema con el tratado en el capítulo anterior no hemos creído necesario detallar el formalismo completo utilizado para la resolución de este problema.

### 4.3 Transporte a través de partículas metálicas

Comenzaremos por recordar los resultados experimentales de Ralph *et al.* [164]. Estos autores estudiaron el túnel a través de partículas de Al de diámetro  $< 10 \text{ nm}$  acopladas a electrodos superconductores. En la figura 4.2 (panel superior) se muestran los resultados de la corriente frente al voltaje para el caso de una partícula en la que se estimó que la energía de carga era  $E_C \sim 6 \text{ meV}$ , el espaciado de niveles  $\delta \sim 0.7 \text{ meV}$  y las resistencias de las dos uniones con los electrodos eran del orden de unos pocos  $M\Omega$ . Con estos datos tenemos que la energía de carga es mucho mayor que el gap (recordemos que  $\Delta_{Al} = 0.18 \text{ meV}$ ), además  $\delta > \Delta$  y los niveles se pueden resolver a una temperatura  $T \leq 2 \text{ K}$  (el experimento se hizo a  $320 \text{ mK}$ ). Por último, las resistencias estimadas nos dicen que  $\Gamma_{L,R} \ll \Delta$ .

En la figura 4.2 (panel superior) se muestran los resultados para los casos en los que los electrodos de Al están en estado normal y superconductor. En el caso normal la corriente consiste en una sucesión de escalones conocida como *escalera de Coulomb*, como es de esperar en el túnel via los niveles electrónicos de la partícula [183]. Cuando los electrodos están en estado superconductor, las características I-V cambian dramáticamente. Cada escalón se mueve a voltajes más altos con respecto al caso normal y adopta una forma que recuerda a la densidad de estados BCS. La forma detallada de estos escalones se puede apreciar mejor en la figura 4.2 (panel inferior) donde se muestra el túnel a través de un único nivel en los casos normal y superconductor.

El análisis teórico de este caso es muy sencillo. Debido a la enorme energía de carga ( $E_C \gg \Delta$ ) y al pequeño acoplamiento con los electrodos  $\Gamma_{L,R} \ll \Delta$ , sólo contribuyen a la corriente procesos de cuasipartículas. Esto se entiende muy fácilmente. Por un lado, el acoplamiento débil provoca que las reflexiones Andreev sean muy improbables. Por otro lado, la energía de carga destruye las reflexiones Andreev de dos formas: en primer lugar, la energía de carga crea un gap adicional entre huecos y electrones del orden de  $E_C$ , haciendo que en este caso las reflexiones Andreev sean muy improbables. En segundo lugar, la energía de carga provoca que no haya corriente hasta que el voltaje sea  $eV \sim E_C$ , con lo que en este caso hablamos de corriente a voltajes  $eV \gg \Delta$ , donde las reflexiones Andreev no dan una contribución significativa. Por tanto, la corriente dc viene dada únicamente por el término de cuasipartículas que adopta la forma de una expresión tipo túnel resonante dada por

$$I_0(V) = \frac{4e}{h} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{\Gamma_L^S(\omega - eV) \Gamma_R^S(\omega)}{(\omega - e)^2 + [\Gamma_L^S(\omega - eV) + \Gamma_R^S(\omega)]^2} [n_F(\omega - eV) - n_F(\omega)], \quad (4.2)$$

donde  $\Gamma_{L,R}^S$  son los tunneling rates superconductores definidos como  $\Gamma_{L,R}^S(\omega) = \Gamma_{L,R} \tilde{\rho}^S(\omega)$ , siendo  $\tilde{\rho}^S$  la densidad de estados BCS adimensional  $\tilde{\rho}^S = |\omega|/\sqrt{\omega^2 - \Delta^2}$ ,

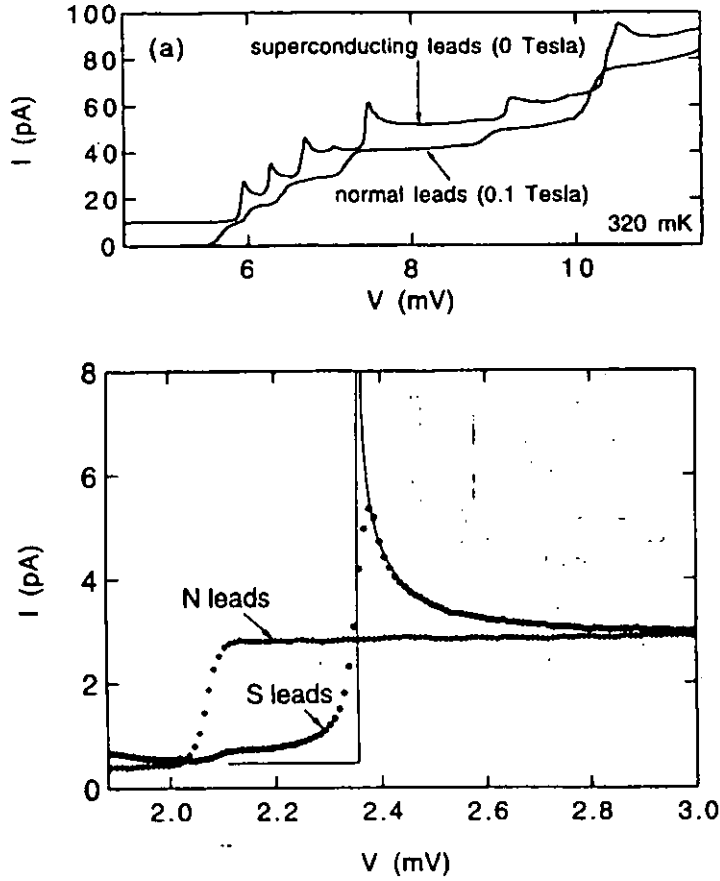


Figura 4.2: Panel superior: Corriente a través de una partícula metálica de Al acoplada a electrodos normales y superconductores ( $T = 320$  mK). La curva superconductora ha sido desplazada 10 pA. Panel inferior: Corriente túnel a través de un estado electrónico individual a  $T = 30$  mK.

y  $n_F(\omega)$  es la función de Fermi. En la expresión anterior  $\epsilon$  es el nivel efectivo con los efectos de carga incluidos, es decir,  $\epsilon = \epsilon_0 + E_C + \eta V$ . Esta expresión significa que el nivel efectivo es igual al nivel desnudo corrido en la energía de carga. Además, el nivel se mueve con el voltaje dependiendo de cómo sea la caída de este en las dos uniones. En la expresión anterior  $\eta$  es la caída de voltaje relativa que tiene lugar en la unión de la izquierda:  $\eta \equiv V_L/V = C_R/(C_R + C_L)$ , donde  $C_{L,R}$  son las capacidades de las dos uniones.

En la figura 4.3 se muestra la corriente continua  $I_0(V)$  dada por la ecuación

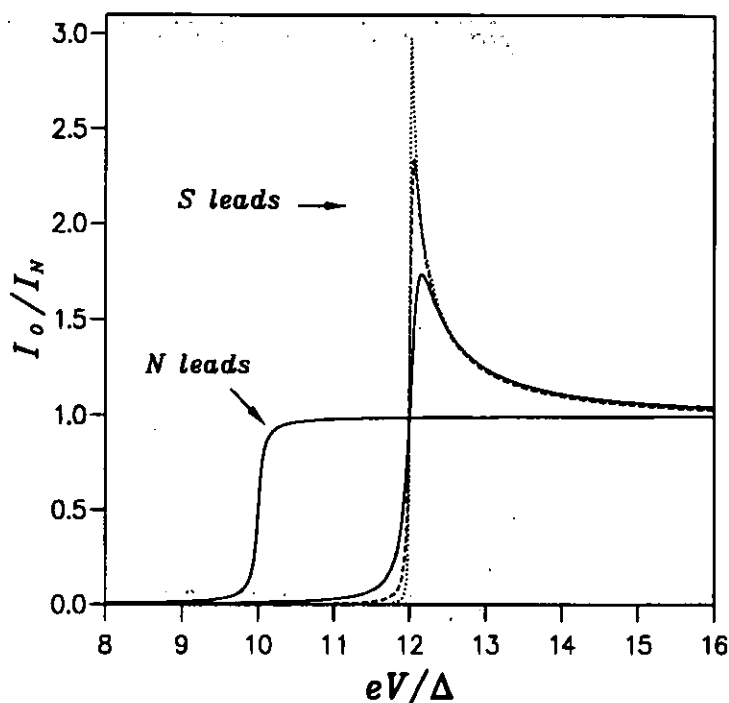


Figura 4.3: Características I-V para temperatura cero correspondientes al caso de una gran energía de carga y un acoplamiento con los electrodos pequeño. Línea continua:  $\Gamma_L = 5 \times 10^{-3}\Delta$ , línea de trazos:  $\Gamma_L = 10^{-3}\Delta$  y línea de puntos:  $\Gamma_L = 2 \times 10^{-4}\Delta$ . En todos los casos  $\Gamma_R = 4\Gamma_L$  y  $\epsilon = 5\Delta$ .

(4.2) para acoplamiento decreciente. La corriente ha sido normalizada por  $I_N = (4e\pi/h)\Gamma_L\Gamma_R/[\Gamma_L + \Gamma_R]$ , que es la corriente normal para voltajes grandes. En la figura se muestra también el caso normal correspondiente al caso superconductor de la línea continua. Este es el caso que hemos estimado que se corresponde con el caso experimental de la figura 4.2 (panel inferior). Como se puede apreciar existe un acuerdo bastante notable con dichos resultados. Además, en la figura 4.3 podemos apreciar como a medida que se reduce el acoplamiento las curvas I-V recuerdan a la densidad de estados BCS. Otra característica que se puede apreciar es que el voltaje umbral en el caso superconductor está corrido con respecto al caso normal. Esto es una sencilla consecuencia de que para que haya corriente en el caso superconductor el voltaje debe ser tal que el borde inferior del gap del superconductor de la izquierda

alcance el nivel resonante <sup>3</sup>.

En la referencia [164] se prestaba especial atención al supuesto ensanchamiento de las I-V frente a la densidad BCS (como vemos en la figura 4.2 (panel inferior)). En realidad, nuestra teoría predice una altura finita de las resonancias sin necesidad de introducir ningún mecanismo inelástico fenomenológico. El ensanchamiento es una simple consecuencia de un acoplamiento pequeño pero finito con los electrodos. La altura es finita incluso en el límite de acoplamiento tendiendo a cero donde la ecuación (4.2) se reduce a

$$I_0(V) = \frac{4e\pi}{h} \frac{\Gamma_L^S(\epsilon)\Gamma_R^S(\epsilon)}{\Gamma_L^S(\epsilon) + \Gamma_R^S(\epsilon)}, \quad (4.3)$$

que coincide con lo que uno esperaría de una visión secuencial del túnel [184]. De este modo, vemos que son los procesos coherentes los que dan el redondeo de las curvas I-V.

Comentar además, que en este caso donde  $eV \gg \Delta$  el tunneling rate de la unión de la derecha se reduce al del caso normal con lo que las expresiones (4.2-3) se simplifican aún más. Decir por último que la expresión (4.3) correspondiente al túnel secuencial sólo es válida para acoplamientos realmente débiles.

Para acabar esta sección, comentaremos algo acerca de la generalización de nuestro resultado al caso del transporte a través de muchos niveles. En realidad, la generalización es muy sencilla. Diversos autores han diseñado una teoría, a veces conocida como *teoría ortodoxa*, que describe el transporte a través de puntos cuánticos teniendo en cuenta los efectos de carga mediante un sencillo argumento clásico [184, 185]. La descripción de la corriente está basada en una visión secuencial del transporte, donde la corriente está gobernada por un conjunto de ecuaciones maestras. La generalización de dicha teoría al caso de electrodos superconductores es trivial, tan sólo debemos reemplazar los scattering rates normales por los superconductores tal y como han sido definidos para la ecuación (4.2). Este programa ha sido llevado a cabo recientemente por Whan y Orlando [186] y dejamos al lector que consulte dicha referencia para más detalles.

#### 4.4 Túnel resonante y reflexiones Andreev

En este apartado, que da título al capítulo, nos centraremos en un caso en el que el acoplamiento no sea tan débil ( $U \sim \Gamma_{L,R}$ ), de tal forma que no haya efectos de bloqueo de Coulomb. Como ya comentamos anteriormente, este caso se puede describir el punto cuántico por un nivel degenerado. Por otra parte, en este caso la

<sup>3</sup>En la figura 4.3 el voltaje umbral superconductor es el normal más  $2\Delta$ , esto es debido a que suponemos que el voltaje cae de forma simétrica en las interfaces.

contribución a la corriente de las reflexiones múltiples Andreev es esencial y debemos usar todo el formalismo completo.

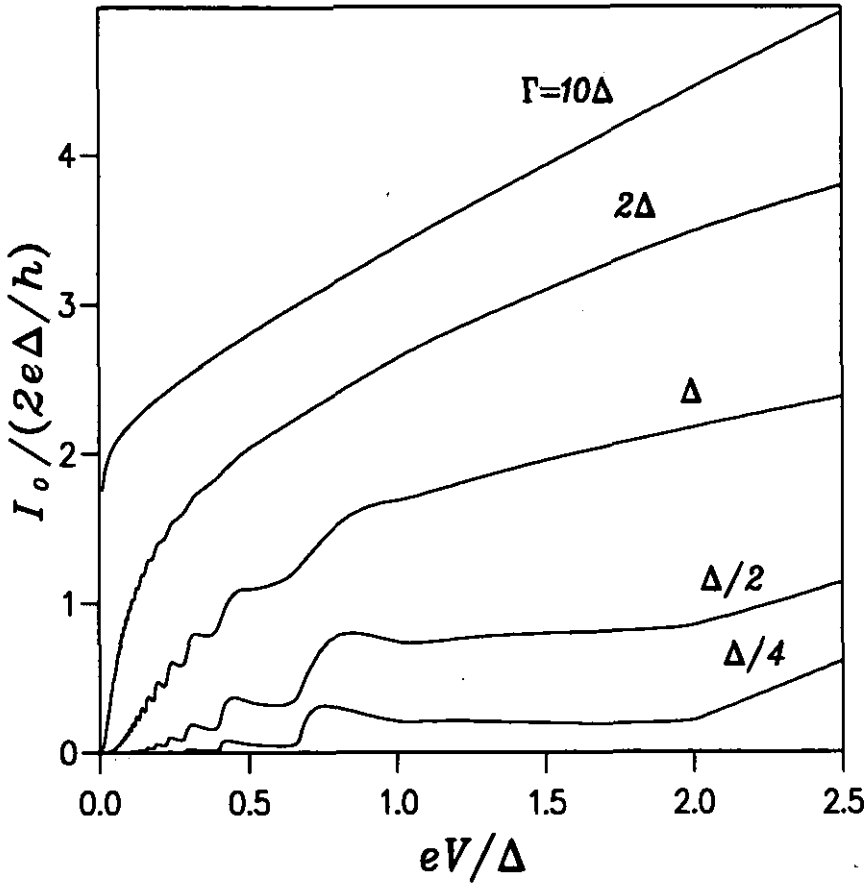


Figura 4.4: Características I-V a temperatura cero correspondientes al caso en el que no hay bloqueo de Coulomb para diferentes valores de  $\Gamma = \Gamma_L = \Gamma_R$ . El nivel efectivo es  $\epsilon = 0$ .

Para ilustrar como se modifica la estructura subarmónica (SGS) por la presencia de una transmisión resonante se muestra en la figura 4.4 las curvas I-V para el caso especialmente simétrico de  $\epsilon = 0$  fijo y  $\Gamma = \Gamma_L = \Gamma_R$ , variando entre  $\Gamma \gg \Delta$  y  $\Gamma < \Delta$ . Como se puede observar, en el límite  $\Gamma \gg \Delta$  se recupera el caso de una unión S-S balística (ver capítulo 2), donde las características más destacadas son la ausencia de SGS y la saturación a  $V \rightarrow 0$  dada por  $I_0 \sim 4e\Delta/h$ . A medida que el acoplamiento

se reduce, las I-V se alejan del comportamiento de un S-S. Lo más destacable es la aparición de conductancia negativa que se hace más evidente a medida que se reduce el acoplamiento.

La SGS que se encuentra en este sistema está marcada por la presencia de la transmisión resonante. De hecho, en el límite  $\Gamma \ll \Delta$  la forma de corriente dentro del gap se puede entender por medio del siguiente argumento. Cuando  $eV < 2\Delta$ , fluye corriente a través de la unión gracias a la contribución de las reflexiones Andreev múltiples. Como en el caso S-S o S-N-S, aparecen saltos en la corriente para voltajes que se corresponden con la apertura de un nuevo proceso Andreev. Sin embargo, la amplitud de estas reflexiones se modifica enormemente por la presencia del nivel resonante, de tal forma que sólo aquellas “trayectorias” Andreev que conectan los electrodos a través del nivel resonante contribuyen apreciablemente a la corriente. En el inset de la figura 4.5 se ilustra la “trayectoria” correspondiente a la reflexión Andreev que da la contribución dominante cuando  $2\Delta/3 < eV < \Delta$ . Cuando el voltaje  $eV$  decrece hacia  $2\Delta/3$ , las energías de los estados inicial y final en esta trayectoria se aproximan a los bordes del gap, lo que provoca que aparezca la forma de la densidad de estados BCS en el pico de la corriente en  $eV = 2\Delta/3$  (ver Fig. 4.5(a))

Este argumento tan simple nos permite describir analíticamente la SGS para  $\Gamma \ll \Delta$ , para lo cual generalizaremos la visión secuencial de los procesos múltiples introducida en el capítulo 2. El primer paso es identificar los tunneling rates generalizados  $\Gamma_n^{(in)}(\omega)$  y  $\Gamma_n^{(out)}(\omega)$  asociados con las MARs de orden  $n$ -ésimo que conectan el punto cuántico con los electrodos. Aquí,  $\Gamma_n^{(in)}$  da la probabilidad de que un electrón o un hueco alcance el punto cuántico como electrón, mientras que  $\Gamma_n^{(out)}$  corresponde al proceso complementario donde un electrón deja el punto cuántico y alcanza los electrodos como electrón o hueco. Dentro de una visión secuencial de estos procesos, los rates adoptan la siguiente expresión para el caso simétrico  $\Gamma = \Gamma_L = \Gamma_R$

$$\Gamma_n^{(out,in)}(\omega) = \Gamma^{2n+1} \bar{\rho}^S(\omega \pm (2n+1)eV/2) \prod_{j=1}^n \left| \frac{f(\omega \pm (2j-1)eV/2)}{\omega - (-1)^j \epsilon \pm jeV} \right|^2, \quad (4.4)$$

donde  $f(\omega)$  es la densidad adimensional BCS de pares de los electrodos desacoplados definida como  $f(\omega) = \Delta/\pi\sqrt{\Delta^2 - \omega^2}$ . Esta aproximación se puede entender como sigue. Por un lado,  $\Gamma^2|f(\omega)|^2$  es la probabilidad de una reflexión Andreev al orden más bajo en  $\Gamma$ , mientras que el denominador en la ecuación (4.4) está relacionado con la probabilidad de transmisión a través del nivel del punto cuántico. Así pues, los rates están contruidos, siguiendo la visión secuencial, como el producto de las probabilidades de los diversos eventos que forman una reflexión múltiple. La corriente total se puede calcular como la suma de las contribuciones debidas a todas las posibles combinaciones de los procesos *in* y *out*. Cada contribución se debe pesar



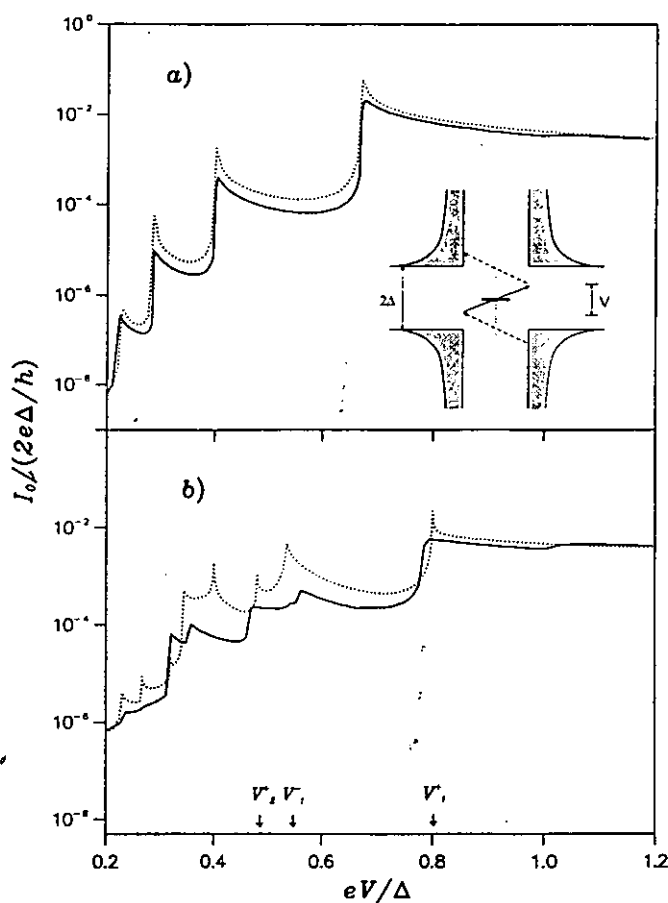


Figura 4.5: Estructura subarmónica para  $\Gamma = 5 \times 10^{-2} \Delta$  con  $\epsilon = 0$  (a) y  $\epsilon = 0.2\Delta$  (b). Línea continua: cálculo numérico completo; línea de puntos: aproximación secuencial discutida en el texto. Las flechas indican la posición de las primeras resonancias en el caso  $\epsilon = 0.2\Delta$ . El inset representa una típica “trayectoria” resonante en la que están involucradas dos reflexiones Andreev.

con la carga total que se transfiere en el correspondiente proceso combinado. Por ejemplo, el proceso que se muestra en el inset de la figura 4.5 es una combinación de dos procesos de primer orden y tiene como carga asociada  $3e$ . La expresión resultante para la corriente es

$$I_0(V) = \frac{8e\pi}{h} \sum_{n,m} (n+m+1) \frac{\Gamma_n^{(in)}(\epsilon) \Gamma_m^{(out)}(\epsilon)}{\Gamma_n^{(in)}(\epsilon) + \Gamma_m^{(out)}(\epsilon)}. \quad (4.5)$$

La figura 4.5 ilustra en mayor detalle la SGS de las curvas I-V para  $\Gamma \ll \Delta$ . Además, se muestra el resultado obtenido con la ecuación (4.5). Como se puede observar, esta sencilla aproximación reproduce cualitativamente los resultados exactos en el límite de  $\Gamma \ll \Delta$ . El redondeo de los picos que se observa para  $\Gamma$  creciente en la figura 4.5 se debe a los procesos coherentes (no resonantes), como comentamos en la sección anterior. En el límite  $\Gamma \sim \Delta$  la visión secuencial falla debido a la interferencia entre los diversos procesos.

Para el caso general de  $\epsilon \neq 0$ , la SGS se vuelve más compleja debido a la aparición de resonancias adicionales. Esto se ilustra en la figura 4.5(b) para el caso de  $\epsilon = 0.2\Delta$  y  $\Gamma = 5 \times 10^{-2}\Delta$ . Como se puede deducir de la fórmula secuencial (4.5), aparecen resonancias a voltajes dados por  $eV_n^+ = 2(\Delta + \epsilon)/(2n+1)$  y  $eV_n^- = 2(\Delta - \epsilon)/(2n+1)$  que corresponden a procesos en los cuales el estado inicial o final está en el borde del gap. La visión secuencial también predice la aparición de resonancias en  $jeV = 2\epsilon$  debido al acoplamiento resonante entre electrones y huecos. En el cálculo completo las resonancias están ligeramente corridas con respecto a estas predicciones y algunas de ellas son difíciles de resolver. Sin embargo, las características principales de la SGS exacta están ya contenidas en la ecuación (4.5).

Como se dijo anteriormente, un montaje experimental ideal para estudiar la combinación de túnel resonante con las MARs sería un “átomo artificial” con electrodos superconductores como el representado en la figura 4.1. En este tipo de estructuras, para un punto cuántico de área  $\sim (100nm)^2$ , el espaciado medio de niveles sería alrededor de  $2.7meV$  [187], que es mucho más grande que el gap superconductor si estuviera hecho de Al ( $\Delta_{Al} \sim 0.18meV$ ). Por otra parte, el acoplamiento con los electrodos se podría controlar variando la conductancia de los dos contactos, y la energía de carga se puede modificar variando las capacidades entre el punto cuántico y el resto del mundo. De este modo, las condiciones para observar este régimen se podrían obtener. De hecho, un sistema de estas características no sería muy diferente a los SQPC desarrollados por Takayanagi *et al.* [91].

## 4.5 Conclusiones

En conclusión, en este capítulo hemos presentado cálculos para el transporte a través de niveles resonantes discretos acoplados a electrodos superconductores. Hemos analizado en primer lugar el caso correspondiente a grandes energías de carga y acoplamiento débil con los electrodos. En este caso la única contribución a la corriente viene de los procesos de túnel de cuasipartículas. Los resultados obtenidos explican

de manera natural las características I-V de los experimentos de la referencia [164].

La parte principal del capítulo ha estado dedicada al estudio de una situación en la que los efectos de bloqueo de Coulomb están ausentes. En este régimen hemos mostrado como la estructura subarmónica que aparece en los contactos S-S se modifica por la presencia de una transmisión resonante. La característica más llamativa es la aparición de regiones de conductancia negativa. También hemos visto como en el límite de acoplamientos pequeños esta SGS puede ser descrita dentro de una visión secuencial de las reflexiones múltiples Andreev. Finalmente, hemos discutido las condiciones experimentales que se deben dar para observar este régimen.

## 4.6 Futuro y problemas abiertos

En cuanto al futuro y a los problemas abiertos relacionados con la primera parte de la tesis, son muchos los retos pendientes tanto desde el punto de vista experimental como teórico. Repasaremos en primer lugar algunos de los problemas experimentales que restan por resolver.

Probablemente el mayor reto experimental se encuentra en el límite de voltajes pequeños, y en particular, de voltaje nulo. Así por ejemplo, en los contactos atómicos se ha observado que la supercorriente es siempre más pequeña de lo previsto [74, 85, 86, 140]. Esta discrepancia se puede deber a que en estos experimentos no se mide estrictamente la corriente crítica sino más bien la corriente de switching como explicábamos en la sección 2.4.3. Es de esperar que un análisis similar al llevado a cabo en la referencia [138] para uniones túnel, nos dé la solución a este problema.

En cuanto a la relación supercorriente-fase, el experimento de Koops *et al.* [135] mostró por primera vez una relación que se desviaba del tradicional  $I(\phi) \sim \sin \phi$ . Sin embargo, el acuerdo con la teoría no era enteramente satisfactorio, en parte debido a que no disponía de un método para determinar la distribución de transmisiones del contacto atómico. Sin embargo, gracias a la técnica introducida por Scheer *et al.* [140], creemos que ahora se está en disposición de llegar a cabo la comparación cuantitativa entre experimento y teoría.

Siguiendo dentro del límite de voltajes pequeños, aún resta por determinar experimentalmente la conductancia lineal  $G(\phi)$ , su dependencia en transmisiones, temperatura y fase. Como comentamos en el capítulo 2, dicha conductancia se podría poner de manifiesto en el análisis de la corriente de switching o de forma más directa como en el experimento de Rifkin y Deaver [42].

Algo que también está pendiente es la observación directa de los estados Andreev responsables de llevar la supercorriente en un contacto superconductor. A este respecto, una forma que nosotros proponemos en el apéndice D es el análisis de la corriente sometida a una radiación laser. El acoplamiento de la corriente con el campo electromagnético laser da lugar a una corriente rectificada cuya dependen-

cia en frecuencias evidencia la existencia de tales estados (véase apéndice D para detalles).

Otro reto experimental es el análisis de un contacto a voltaje finito sometido a una radiación laser. Dicha radiación da lugar a la aparición de los conocidos *Shapiro steps*. Como comentábamos en la sección 2.4.2, en el caso de una unión transmisiva aparecerían nuevos saltos en comparación con el caso túnel gracias a la posibilidad de procesos múltiples. Por otra parte, esta sería una de poner de manifiesto las componentes ac y comprobar las predicciones para dichas componentes.

Con respecto al análisis del capítulo 3, sin duda es un bonito reto experimental la medición del shot noise en un contacto atómico, y en particular, la posibilidad de detectar el transporte de cargas múltiples asociadas a las reflexiones Andreev.

En relación con el capítulo 4, sería importante investigar experimentalmente situaciones en las que el transporte superconductor se viera modificado por la presencia de una transmisión resonante, por efectos de carga o por la correlación electrónica. En otras palabras, sería importante investigar el túnel resonante, el bloqueo de Coulomb y el efecto Kondo en sistemas superconductores. Tal y como explicamos en las secciones anteriores, el sistema ideal para estudiar estos temas lo constituye un contacto puntual creado con un 2DEG semiconductor.

Desde el punto de vista teórico mucha es la tarea que queda aún por realizar. En los siguientes párrafos destacaremos algunos de los proyectos futuros dignos de ser abordados.

En el capítulo 2 hemos desarrollado una teoría para los llamados contactos puntuales superconductores, donde la longitud de la constricción es mucho más pequeña que la longitud de coherencia superconductora. El siguiente paso sería generalizar la teoría al caso de contactos de longitud arbitraria, en los cuales los efectos de proximidad nos obligen a una descripción autoconsistente. Algunos pasos en esta dirección ya se han dado [188]. Por nuestra parte, ya hemos comenzado dicho proyecto al analizar como la estructura subarmónica se modifica por la presencia de una constricción normal de longitud comparable a la longitud de coherencia superconductora. Esto se ha hecho en relación con los experimentos de contactos atómicos de Al-Au-Al estudiados por Scheer *et al.* [142, 143].

Dentro del estudio de los SQPCs llevado a cabo en el capítulo 2, aún resta el análisis detallado del límite de voltajes pequeños. En este caso es muy difícil satisfacer la condición de voltaje aplicado constante, como hemos supuesto en nuestro análisis. Por tanto, debemos analizar el caso en el que lo que se impone es la corriente en el circuito. Este es un proyecto que ya hemos puesto en marcha.

Otro desarrollo teórico pendiente es el estudio de los escalones de Shapiro en un contacto puntual. Aún resta por estudiar cómo las componentes alternas se manifiestan de forma precisa en dichos saltos.

Por otra parte, sería también muy interesante analizar cómo la estructura su-

barmonica se modifica por la presencia de magnetismo, por ejemplo en un contacto puntual S-F-S, donde F es una constricción de un material ferromagnético. En este caso se rompe la simetría electrón-hueco dando lugar a que se modifique la estructura subarmónica.

En relación con el trabajo expuesto en el capítulo 4, hay dos proyectos futuros especialmente llamativos. Por un lado, sería muy interesante analizar una situación en la cual los efectos de carga comiencen a modificar la estructura subarmónica. Por otro lado, el estudio del efecto Kondo en un punto cuántico con al menos un electrodo superconductor nos permitiría comprender como la correlación electrón-electrón modifica el transporte superconductor. En principio, para estos dos proyectos nuestro formalismo hamiltoniano está especialmente bien adaptado y dentro del grupo hay experiencia previa en este tipo de problemas [110].

Por último, uno de los cosas que nos gustaría hacer es aprovechar toda la experiencia adquirida en los contactos de superconductores tradicionales, para abordar el problema del transporte en los nuevos superconductores de alta temperatura crítica.



**Parte II**

**Transporte en contactos  
atómicos**





## Capítulo 5

# Transporte en contactos atómicos: Introducción

Desde siempre al hombre le ha fascinado explorar los límites de lo pequeño, y el afán por conocer los constituyentes últimos de la materia se remonta hasta la Grecia clásica. A lo largo del siglo XX se han respondido muchas de las preguntas esenciales acerca de las partículas elementales y de los constituyentes de la materia. Lejos están ya el descubrimiento del electrón por J.J. Thompson, el experimento de Rutherford acerca de la estructura del núcleo atómico o las primeras imágenes de rayos X de la estructura cristalina de un sólido por von Laue. A pesar de que hace ya muchas décadas que sabemos que los átomos son la base de los sólidos, hasta no hace muchos años sonaba a ciencia ficción el poder “ver” los átomos, manipularlos de forma individual o construir dispositivos electrónicos de tamaño atómico. Sin embargo, hoy en día hablamos de estos temas con cierta naturalidad. Este enorme cambio ha tenido lugar en parte gracias a la aparición a comienzos de los ochenta del Microscopio de Efecto Túnel (STM) [73]. Este ingenioso invento consiste en una punta de un material conductor, sujeta a un piezoeléctrico, que se acerca a una superficie también conductora. La distancia entre la punta y la superficie se controla con el piezo. Cuando se aplica una diferencia de potencial entre la punta y la superficie fluye una corriente que nos permite extraer información acerca de dicha superficie. Lo revolucionario de esta técnica es que nos permite “ver” in situ la superficie, explorando sus defectos, posibles absorbatos, etc. El STM fue la primera técnica espectroscópica con resolución espacial que permitió analizar sistemas atómicos. Además, abrió el camino para la manipulación de átomos, construcción de circuitos atómicos y moleculares, estudio de propiedades mecánicas a escala nanométrica y otras muchas aplicaciones.

Tanto el STM como sus técnicas hermanas obtienen la información acerca del sistema en cuestión a través de la medición de la corriente eléctrica que lo atravie-

sa. De ahí que sea algo fundamental el conocimiento de cómo fluye la corriente en estos sistemas. Pues bien, el objetivo de la segunda parte de la tesis es el estudio teórico del transporte de corriente eléctrica a través de contactos metálicos de tamaño atómico. Nuestro interés no se centra en el estudio del Microscopio de Efecto Túnel, cuya teoría está relativamente bien establecida hoy en día, sino en conocer cómo tiene lugar el transporte en contactos metálicos cuyas secciones son de unos pocos átomos. Motivados por las preguntas que surgieron en relación con la comparación experimental de la corriente superconductora (ver sección 2.5.3), pretendemos entender en estos *circuitos atómicos* cuál es la relación existente entre la corriente eléctrica y las propiedades cuánticas de los átomos constituyentes.

El resto del capítulo está organizado como sigue. En la sección 5.1 repasaremos algunos de los aspectos más importantes del transporte en contactos atómicos, recordando algunos de los problemas abiertos. Finalizaremos con la sección 5.2 donde concretaremos nuestros objetivos para la segunda parte de la tesis.

## 5.1 Revisión Histórica

Comenzaremos este repaso histórico en el momento de aparición del Microscopio de Efecto Túnel (STM) en 1981 [73]. El principio de operación del STM es relativamente sencillo como comentábamos en la introducción. Consiste esencialmente en un punta metálica que explora una superficie a corriente túnel constante (ver Fig. 5.1). Los desplazamientos de la punta metálica dados por los voltajes aplicados a los piezos dan por tanto una visión topográfica de la superficie. La gran resolución del STM reside en la fuerte dependencia de la corriente túnel con la distancia entre los dos electrodos, es decir, entre la punta metálica y la superficie explorada. Esta técnica ofreció por primera vez la posibilidad de una determinación en espacio real de la estructura de una superficie, incluyendo estructuras no periódicas. Así, ofreció la posibilidad de observar de forma directa dislocaciones, defectos, adsorbatos, etc, situados en una superficie.

La primera teoría cuantitativa del STM fue presentada por Tersoff y Hamann en 1983 [189]. La conclusión más importante de este trabajo fue que las imágenes del STM a pequeños voltajes, o en definitiva la corriente en el STM, es una medida de la densidad de estados local al nivel de Fermi de la muestra en la posición de la punta. De este modo, una imagen del STM es básicamente un mapa espacial de la estructura electrónica de la superficie.

En los años siguientes se disparó el número de trabajos tanto teóricos como experimentales relacionados con el STM. Destacaremos aquí los trabajos teóricos de Lang [190, 191] en los que analizaba las imágenes de átomos individuales absorbidos en una superficie metálica, concluyendo que los parámetros cruciales para determinar la altura aparente de un átomo en una imagen de STM a voltajes pequeños son las

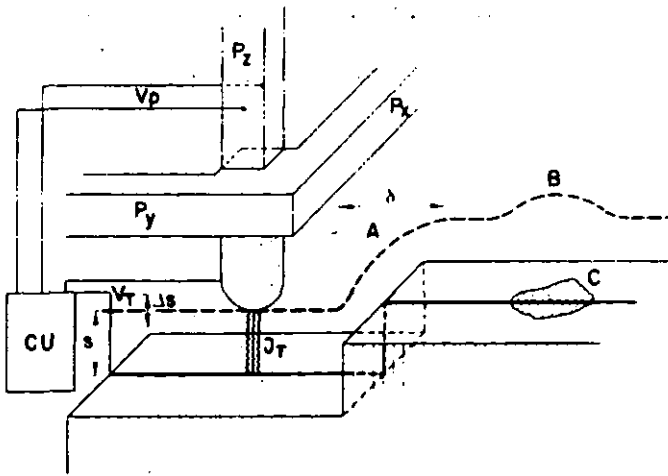


Figura 5.1: Principio de operación de un microscopio de efecto túnel. Los piezos  $P_x$  y  $P_y$  mueven la punta metálica  $M$  sobre la superficie. La unidad de control aplica el voltaje apropiado  $V_p$  al piezo  $P_z$  para tener una corriente túnel constante  $J_T$  a un voltaje constante  $V_T$ .

densidades  $s$  y  $p$  debidas al absorbato al nivel de Fermi.

Tradicionalmente el STM se ha utilizado en el régimen conocido como *régimen túnel*, en el que la punta y la superficie se mantienen aparte, separados por una distancia ( $\sim 10$  Å) que provoca que la corriente dependa exponencialmente de dicha distancia. En 1987 Gimzewski y Möller [192] estudiaron la transición del régimen túnel a contacto, en el que la punta y la superficie “se tocan”. Estos autores encontraron que en este límite había importantes correcciones al simple comportamiento exponencial de la resistencia del contacto como función de la distancia. Además, el régimen de contacto iba acompañado con una inestabilidad mecánica que marcaba la transición entre ambos regímenes. Varios autores, Lang [193] por un lado y Ferrer, Martín-Rodero y Flores [194] por otro, estudiaron esta transición encontrando que a muy cortas distancias la corriente satura a un cierto valor. En concreto, Ferrer *et al.* [194] mostraron que para el caso de un único átomo, la resistencia satura a un valor  $h/2e^2$  constante, que recibe el nombre de cuanto de resistencia.

Dejaremos por unos momentos el contexto de los contactos atómicos para hablar de un fenómeno fundamental en toda nuestra discusión. A comienzos de 1988 salen a la luz dos artículos de forma independiente en los que se estudia experimentalmente la conductancia de un contacto puntual balístico en un gas de electrones bidimensio-

nal (2DEG) de gran movilidad en una heteroestructura de GaAs-AlGaAs [89, 90]. En ambos trabajos se mostró que la conductancia a bajas temperaturas cambia en escalones cuantizados en unidades de  $2e^2/h$  cuando se varía la anchura, controlada por una puerta encima de la heterounión (ver figura 5.2).

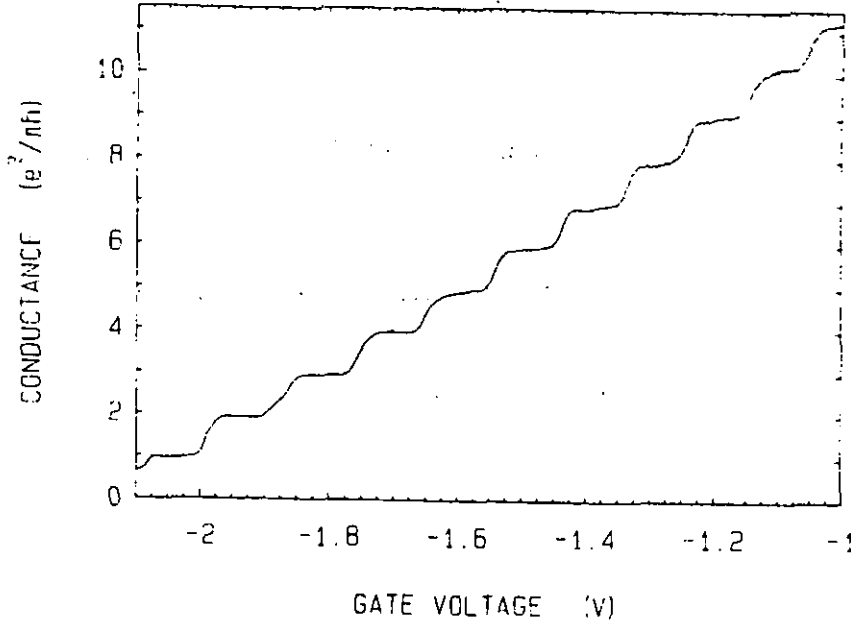


Figura 5.2: Conductancia como función del voltaje de puerta en un contacto puntual creado en un 2DEG de GaAs-AlGaAs [89]. Nótese que la conductancia muestra plateaus en múltiplos de  $2e^2/h$ .

Detengámonos brevemente en la comprensión de este fenómeno conocido como *cuantización de la conductancia*. La aparición de escalones en la conductancia de altura  $2e^2/h$  se puede entender fácilmente a la luz de la fórmula de Landauer para la conductancia del sistema a bajas temperaturas [95]. Esta fórmula nos dice que la conductancia del sistema se puede expresar como

$$G = \frac{2e^2}{h} \sum_{i=1}^N T_i, \quad (5.1)$$

donde  $T_i$  es la probabilidad de transmisión de cada uno de los modos de conducción y  $N$  es el número máximo de ellos. En estos sistemas se tiene que la anchura de la

constricción es comparable a  $\lambda_F$ , lo que provoca que la cuantización del momento transversal dé lugar a un número discreto de subbandas que contribuyen a la corriente. A medida que se reduce de forma continua la anchura del contacto puntual, el número de modos de conducción  $N$  se reduce de forma escalonada, lo que da lugar al patrón de conductancia que se puede ver en la figura 5.2. Además, cada modo transmite de forma perfecta ya que el sistema se encuentra en el régimen balístico, es decir, no hay scattering con impurezas, lo que provoca que la altura de los escalones sea  $2e^2/h$ .

Volvamos a los contactos atómicos. Desde su invención el STM ha proporcionado imágenes de superficies, átomos y moléculas con una resolución desconocida. Pero el STM también se ha utilizado para modificar superficies, por ejemplo colocando moléculas [195] y transfiriendo un átomo de la punta del STM a la superficie [196]. Más impresionante aún es la posibilidad que ofrece el STM de manipular átomos individuales con gran precisión [197, 198], permitiendo la construcción de estructuras rudimentarias. De este modo, a comienzos de los noventa se empezaron a dar los primeros pasos hacia la miniaturización última de estructuras electrónicas [199, 200]. Como ejemplos de diseños electrónicos a escala atómica cabe destacar los switch atómicos realizados con el movimiento de un átomo individual de Xe [201], o los conocidos corrales cuánticos [202].

El interés en los contactos atómicos no se reduce exclusivamente al análisis del transporte eléctrico, ya sea motivado por un interés intrínseco o como medio para hacer espectroscopía. Otro aspecto que ha atraído mucho la atención en el mundo de los nanocontactos es la posibilidad de estudiar propiedades mecánicas a escala atómica tales como la adhesión, formación de contactos, nanoindentación, separación, fractura, etc. Desde el punto de vista experimental el estudio de estas propiedades ha sido posible gracias a la llegada del Microscopio de Fuerzas Atómicas (AFM) [203], y desde el punto de vista teórico gracias a las simulaciones de dinámica molecular [204, 205, 206]. Si bien nuestro interés no se centra en el estudio de las mencionadas propiedades mecánicas, es importante conocer algo sobre ellas ya que en definitiva determinan los contactos en el proceso de formación, definiendo la geometría de los mismos que ha de verse reflejada en la corriente a través del sistema.

La combinación del AFM con las simulaciones de dinámica molecular nos han mostrado que el proceso de formación de un contacto atómico al indentar (o extraer) una punta sobre una superficie tiene lugar en una sucesión de fases elásticas y plásticas. Durante las fases elásticas las capas atómicas se acercan o alejan manteniendo básicamente su estructura cristalina. Por su parte, las fases plásticas consisten en súbitos reordenamientos atómicos debidos a inestabilidades mecánicas que dan lugar a que la sección del contacto cambie abruptamente. Más adelante comentaremos la importancia de este fenómeno en la determinación de la corriente y en particular en relación con la cuantización de la conductancia en contactos metálicos.

A comienzos de los noventa surge otra técnica capaz de crear contactos de tamaño atómico. A estos nuevos contactos se los conoce como uniones de rotura mecánicamente controlada o *mechanically controllable breakjunctions* (MCB) [74], que describimos ampliamente en la sección 1.2.3. Gracias al control en el proceso de rotura en estas uniones es posible seguir la evolución de la conductancia a medida que cambia la sección del contacto. En la figura 5.3, extraída de la referencia [83], se muestran dos ejemplos de la variación de la conductancia  $G$  del mismo contacto de Pt como función del voltaje  $V_p$  en el piezoeléctrico, es decir, como función del diámetro de la constricción. Como vemos  $G$  cambia en escalones abruptos, lo que se asemeja mucho al fenómeno de la cuantización de la conductancia en el caso de los 2DEG. Aunque los escalones se observan con una magnitud esperada del orden de  $2e^2/h$ , no se encuentra una cuantización tan clara como en el caso de los contactos puntuales en los 2DEGs.

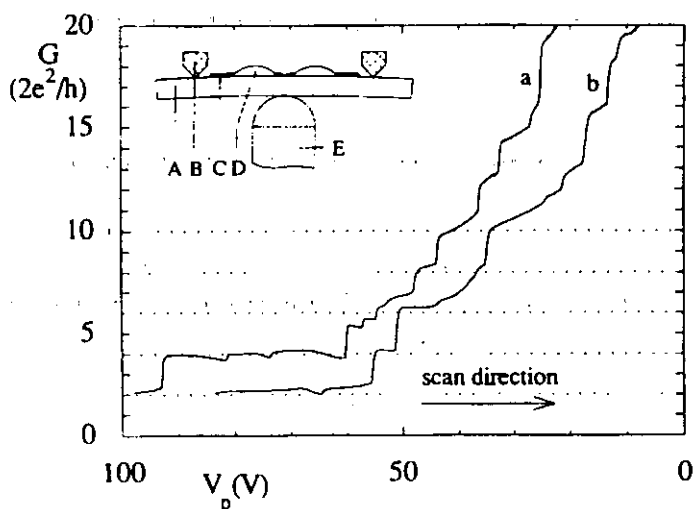


Figura 5.3: Evolución de la conductancia en un contacto de Pt al disminuir la sección del mismo [83]. Los escalones de conductancia tienen una altura del orden de  $2e^2/h$ , pero no se observa cuantización.

Experimentos como el que hemos reseñado en el párrafo anterior fueron el punto de partida para una encarnizada discusión sobre la cuantización de la conductancia en contactos metálicos, que desgraciadamente ha monopolizado la discusión del transporte a través de estos sistemas. Pronto surgirían dos explicaciones a los saltos de la conductancia al estirar o contraer el contacto. Por un lado, estaba una explicación, idéntica a la que hemos comentado en el contexto de los 2DEG, basada en

la variación discreta del número de canales de conducción al variar de forma continua la sección del contacto. Una segunda explicación proponía que dichos saltos estaban relacionados con los súbitos reordenamientos atómicos que tienen lugar al elongar o contraer el contacto. Estas dos explicaciones están basadas en dos visiones diferentes del transporte en estas nanoestructuras. La primera explicación sobre los saltos en la conductancia se apoya en una visión del transporte basada en la idea de electrones libres circulando por una constricción. La segunda explicación está enmarcada en una visión atomística del transporte en la que el contacto se describe como un conjunto de átomos a través de los cuales fluye la corriente. A continuación detallaremos algunas de las evidencias que en uno y otro sentido fueron surgiendo en esos años.

Todorov y Sutton presentaron un trabajo en el que por primera vez se combinaba una simulación de dinámica molecular con un cálculo de la conductancia basado en una descripción tight-binding del contacto [207]. De este modo, fueron capaces de seguir la conductancia a medida que el contacto evoluciona en el proceso de formación. Este estudio arrojó mucha luz sobre el origen de los saltos de la conductancia en contactos metálicos. Estos autores encontraron que el área de contacto cambia de forma discontinua a través de una serie de inestabilidades mecánicas, que se reflejaban en una variación escalonada de la conductancia de acuerdo con los experimentos mencionados anteriormente. Así pues, daba la sensación de que los saltos en la conductancia tenían su origen en los reordenamientos atómicos que tienen lugar en el proceso de deformación del contacto.

Poco después estos saltos abruptos en la conductancia se mostraron en diversos experimentos realizados con el STM. Así por ejemplo, Agraït *et al.* [208] mostraron que el Au a bajas temperaturas presenta los últimos plateaus antes de la ruptura bastante reproducibles y cuantizados en unidades del cuanto de conductancia  $G_0 = 2e^2/h$ . Por su parte, Pascual *et al.* [209] mostraron algo similar en contactos de Au a temperatura ambiente. Estos últimos autores atribuyeron la cuantización de la conductancia a la cuantización del momento transversal del electrón en el contacto.

Un trabajo muy interesante es el de Krans *et al.* [82], en el que usando la técnica de las MCBs analizaron la evolución de la conductancia al elongar (o contraer) el contacto para tres metales: Cu, Al y Pt. Una de las cosas más llamativas de este trabajo es que las pendientes de los plateaus de la conductancia, si bien son características de cada metal, cambian de un metal a otro <sup>1</sup>. Otro punto interesante del trabajo es que por primera vez se recurre a hacer un histograma de la conductancia en el último plateau antes de la ruptura. El objetivo de estos histogramas es el de estudiar si algunos metales presentan una tendencia estadística a la cuantización de la conductancia. Los histogramas del Cu y del Al muestran que estos metales tienen una cierta tendencia a la cuantización. Sin embargo, el Pt presenta una conductancia

---

<sup>1</sup>De las diferentes tendencias de los plateaus nos ocuparemos extensamente en el capítulo 7.

superior a  $G_0$  en su último plateau. Este hecho junto con las diferentes tendencias de los plateaus señala la importancia de la estructura electrónica de cada metal en las propiedades de transporte de estos contactos. En concreto, los propios autores señalaron que el hecho de que la conductancia sea superior a  $G_0$  en el Pt se debe a que es un metal de transición y los orbitales  $d$  pueden proporcionar más canales para que fluya la corriente.

Otro trabajo destacable es el de Olesen *et al.* [210], en el que se presentan medidas de la conductancia a temperatura ambiente de un contacto puntual formado entre una punta STM y superficies de Ni, Cu y Pt. De forma un tanto optimista concluyen que la conductancia en estos contactos está cuantizada en unidades de  $G_0$ , presentando así la cuantización de la conductancia como un fenómeno universal en los contactos metálicos. Lógicamente el origen de la cuantización lo atribuyen a la cuantización del movimiento transversal del electrón en un contacto de unos pocos átomos. Este artículo fue replicado en un *comment* por Krans *et al.* [211] en el que se argumentaba textualmente que: “en un sistema atómico desordenado, donde no hay modos transversales bien definidos, se pierde la noción de canales de conducción. Sin embargo, saltos en la conductancia pueden tener lugar como resultado de abruptos reordenamientos atómicos, pero estos saltos pueden ser de un tamaño arbitrario y no son signo de cuantización de la conductancia”. Así continuaba esta discusión que ha llegado hasta nuestros días.

Un artículo experimental que arroja cierta luz al problema de la cuantización es el de Krans y Ruitenbeek [212]. En esta referencia se analiza la transición de túnel a contacto de cuellos de un semimetal como el Sb. Se muestra que la conductancia de un contacto de tamaño atómico de Sb es pequeña en comparación con  $G_0$  debido a la gran  $\lambda_F$  de los electrones en un semimetal como este. La observación de saltos en la conductancia por debajo de  $G_0$  cuando varía el área del contacto de dimensiones atómicas da una clara evidencia experimental de que los reordenamientos atómicos tienen lugar y son los responsables de los saltos en la conductancia.

Parecía que cobraba fuerza la visión atomística del transporte en contactos metálicos. La pregunta que flotaba en el ambiente era: ¿existe alguna evidencia inequívoca de la presencia de cuantización de la conductancia en contactos atómicos? A la respuesta de esta pregunta estaba dedicado el trabajo de Krans *et al.* [213]. Estos autores observaron una secuencia característica de saltos en la evolución de la conductancia en contactos de Na. La secuencia de saltos concreta que observaron fue:  $1G_0$ ,  $3G_0$ ,  $5G_0$ ,  $6G_0$ , ... (ver Fig. 5.4). En esta secuencia están ausentes saltos en  $2G_0$ ,  $4G_0$  y  $7G_0$ . Según los autores la secuencia encontrada tiene una explicación natural en términos de la cuantización de la conductancia en el contacto. Estos saltos son los que uno esperaría en un contacto con simetría cilíndrica debido a la degeneración de ciertos modos en esta geometría [214, 215, 216]. Por contra, contactos de Cu no mostraban la misma sucesión de saltos, lo que fue interpretado como que ciertas



configuraciones atómicas son preferidas en este caso <sup>2</sup>. La conclusión final de este interesante trabajo fue que en estos experimentos la variación de la conductancia en contactos metálicos de tamaño variable es determinada por la cuantización de la conductancia y por la discretitud de los contactos.

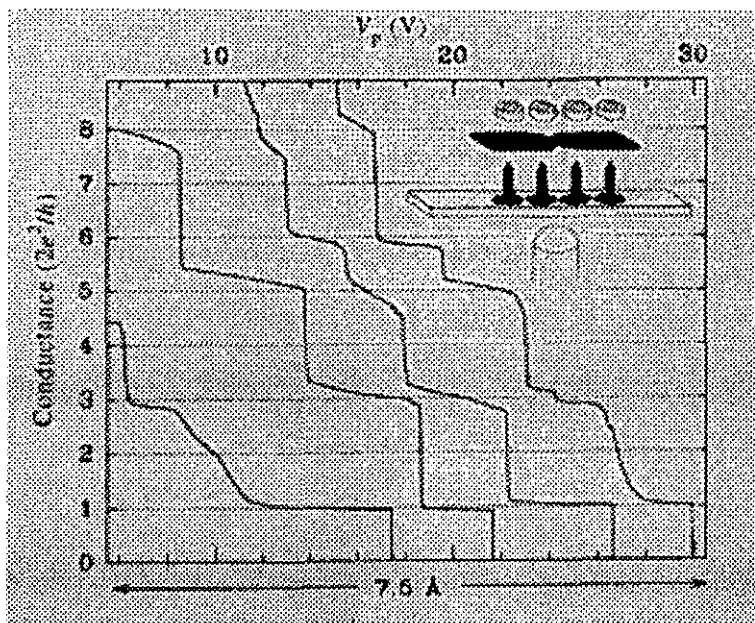


Figura 5.4: Evolución de la conductancia en contactos atómicos de Na a 4.2 K [213]. La sección del contacto se reduce incrementando el voltaje del piezoeléctrico.

En el análisis de las condiciones que favorecen la cuantización de la conductancia caba destacar dos artículos. En un artículo teórico Bratkovsky *et al.* [218], combinando simulaciones de dinámica molecular con cálculos de la conductancia, llegaron a la conclusión de que la cuantización de la conductancia se favorece a temperaturas altas. En la evolución del contacto en su proceso de formación, una temperatura alta hace que los átomos del sistema posean mayor energía cinética, de modo que el sistema tiene tiempo de reordenarse minimizando la energía de superficie y construyendo estructuras más compactas y ordenadas. Es esta ausencia de desorden lo que favorece la cuantización. Esta predicción teórica se vio confirmada por los experimentos de Muller *et al.* [219] en los que analizaron MCBs de Au y Cu a temperatura ambiente. En estos experimentos encontraron plateaus más horizontales que en el caso de bajas temperaturas, buena parte de ellos en valores enteros de

<sup>2</sup>Hacemos notar aquí que esa secuencia tan peculiar de saltos no se observa tampoco en otros metales, como por ejemplo el Au [217].

$G_0$ . Sin embargo, también eran evidentes ciertas desviaciones de la condición de cuantización.

En todo lo apuntado hasta aquí, parece bastante claro la relación entre las propiedades de transporte y mecánicas. Esta relación se haría más patente con una serie de experimentos en los que se combinaba una medida de las fuerzas necesarias para elongar el contacto (AFM) y medidas de la conductancia [220, 221, 222, 223, 224]. En estos experimentos se mostró que la deformación del contacto tenía lugar en una sucesión de fases elásticas y plásticas de acuerdo con las simulaciones de dinámica molecular. Lo importante es que cada salto en las fuerzas, o lo que es lo mismo cada fase plástica, corresponde a un salto en la conductancia, lo que se interpretó como que la variación de la conductancia en escalones era siempre debida a reordenamientos atómicos en el contacto.

El primer artículo teórico que abordó el cálculo simultáneo de la conductancia y de las fuerzas en un contacto atómico fue realizado por Todorov y Sutton [225]. En dicho trabajo mostraron mediante simulaciones de dinámica molecular y cálculos tight-binding para la conductancia, que los saltos en ambas cantidades coincidían y se correspondían con abruptos reordenamientos atómicos en el contacto.

Con estos últimos trabajos parecía claro que la visión atomística prevalecía sobre la visión de electrones libres. Sin embargo, ambas visiones del transporte no son totalmente incompatibles. Así por ejemplo, Stafford *et al.* [226] han presentado recientemente un trabajo en el que se desarrolla un tratamiento unificado de la cohesión y propiedades de conducción de nanoestructuras metálicas en términos de la matriz de scattering. Utilizando una aproximación tipo jellium se muestra una visión en la que los canales de conducción actúan como enlaces químicos deslocalizados proporcionando la cohesión metálica al contacto. Así mismo, se muestra la correlación existente entre los saltos en la conductancia y en las fuerzas. Diversos autores han obtenido resultados parecidos utilizando esencialmente el mismo esquema [227, 228, 229]. De este modo, se llega a resultados semejantes desde una visión diferente de las propiedades electrónicas.

En los últimos apuntes de esta introducción al transporte en contactos atómicos nos gustaría destacar la importancia de un factor que para nosotros es esencial. Como queda claro en los experimentos reseñados anteriormente, hay claras diferencias entre contactos de diferentes metales, poniendo de manifiesto la relevancia de la estructura electrónica en sus propiedades de transporte. Por ello, nos vamos a centrar ahora en la influencia de la *química* del contacto en la corriente a través de estos sistemas. Recordar a estas alturas la importancia de la química a alguien del mundo del STM es poco menos que un sacrilegio, ya que precisamente la utilidad de este microscopio reside en la relación entre la corriente y la estructura electrónica de las superficies a explorar. Sin embargo, en el contexto de los *circuitos atómicos* en el que estamos interesados, esto es, en el contexto de los contactos metálicos con seccio-

nes de unos pocos átomos, parece haberse olvidado la importancia de dicho factor. En buena medida esto ha sido motivado por la posible existencia de la cuantización de la conductancia y su supuesta universalidad, algo que sería mucho más fácil de entender desde una visión de electrones libres circulando por una constricción de anchura comparable con la longitud de Fermi del sistema. Por supuesto, hay notables excepciones entre las cuales nos gustaría destacar algunas. Sin duda hay muchas más, pero hemos escogido estas porque son especialmente ilustrativas. Por ejemplo, Lang [230] generalizó sus ideas desarrolladas a la luz del STM para tratar el caso de hilos atómicos. Los sistemas que estudia consisten en dos electrodos metálicos semiinfinitos acoplados a una cadena con un número arbitrario de átomos. Los electrodos son descritos con un modelo de jellium dentro del marco del funcional de la densidad. Así por ejemplo, determinó la resistencia de hilos de 1 a 3 átomos de Al encontrando resistencias comprendidas entre 6.6 y 9.0  $k\Omega$ . Pero lo que es más importante, destacó la importancia de la contribución de las bandas *s* y *p* del Al a la corriente, mostrando como la estructura atómica juega un papel esencial en el transporte en hilos cuánticos.

Otro trabajo donde se destaca la importancia de la estructura electrónica de los metales del contacto es el realizado por Sirvent *et al.* [231]. En este trabajo, del lado experimental se muestra que metales de transición como el Ni y el Pt presentan un primer plateau con una conductancia superior al cuanto, mostrando así que en estos metales la conductancia no está cuantizada, al contrario que en metales nobles como el Au. Desde el punto de vista teórico se mostraba como la diferencia entre los metales de transición y los metales nobles como el oro se debe a la aportación a la corriente de los orbitales *d* en el caso de los metales de transición.

Otra referencia especialmente llamativa es la de Yazdani *et al.* [232], en la que se mide la resistencia de hilos que consisten en uno y dos átomos individuales de Xe colocados en serie haciendo uso de un STM. Tanto las medidas experimentales como cálculos, basados en el método de Lang comentado anteriormente, daban una resistencia de  $10^5$  ohmios para el caso de un átomo de Xe y  $10^7$  ohmios para el caso de dos. Estas resistencias son muy superiores al cuanto de resistencia ( $\sim 12.9 k\Omega$ ) porque la conducción a través de los átomos de Xe tiene lugar a través de la cola de la resonancia *6s* del Xe, que cae muy lejos del nivel de Fermi. Quizá lo más importante de este trabajo es la idea de que el transporte en estas nanoestructuras se puede entender en términos de los estados electrónicos individuales de los átomos.

Para acabar esta sección comentaremos el experimento que ha supuesto la principal motivación de esta segunda parte de la tesis. Nos estamos refiriendo al experimento de Scheer *et al.* [140] que comentamos extensamente en la sección 2.5 en relación con el transporte superconductor. Recordaremos brevemente dicho experimento centrándonos en las consecuencias que tiene para el transporte normal en contactos atómicos.

Al igual que en cualquier otra estructura mesoscópica, en un contacto atómico el transporte de corriente eléctrica tiene lugar a través de *canales de conducción* independientes que están caracterizados por su coeficiente de transmisión  $T_i$  y cuya contribución a la conductancia total  $G$  es  $G_0 T_i$ , donde  $G_0 = 2e^2/h$  es el cuanto de conductancia [95]. En los contactos metálicos que estamos analizando sólo unos pocos canales contribuyen a la corriente. En los experimentos tradicionales que hemos reseñado aquí sólo se puede obtener información sobre la transmisión total  $T = \sum_{i=1}^N T_i$  de los contactos gracias a la medida de la conductancia  $G$  usando la relación  $G = G_0 T$ . Es indudable que sería de gran valor poder extraer información sobre las transmisiones individuales de los diversos canales. En su trabajo Scheer *et al.* [140] mostraron que es posible medir el conjunto completo  $\{T_i\}$  en el caso de materiales superconductores (para detalles ver Ref. [140] o sección 2.5). A la técnica diseñada por Scheer *et al.*, que permite obtener una información hasta ahora oculta, la denominaremos *espectroscopía de canales*.

El estudio de contactos superconductores de Al en este experimento arrojó una serie de conclusiones fundamentales entre las que destacan las siguientes:

1. Incluso en los casos en que  $G < G_0$  varios canales contribuyen a la corriente. En concreto, en el último plateau antes de la rotura, donde típicamente  $G < G_0$ , se encuentran habitualmente tres canales y en ocasiones dos.
2. De lo anterior se deduce que no se puede hablar, al menos en el caso particular del Al, de cuantización de la conductancia ni siquiera en el caso en el que  $G \sim G_0$ , con lo que se pone en entredicho la validez de los histogramas para dilucidar si la conductancia está cuantizada [236].
3. La evolución de la conductancia a lo largo de un plateau surge de los cambios en varios de los canales individuales. Esto indica que las transmisiones de los canales están determinadas por la configuración atómica.

De este trabajo surgen de forma inmediata algunas preguntas fundamentales como: ¿cuál es el origen microscópico de los canales de conducción?, o ¿qué propiedades determinan el número y transmisión de los modos de conducción en un contacto metálico cualquiera? Responder a estas y a otras preguntas relacionadas con ellas es el principal objetivo de esta segunda parte de la tesis, como comentaremos en la siguiente sección.

Terminamos esta sección recomendando al lector interesado en una revisión de este tópico las referencias [233, 234, 235].

## 5.2 Objetivo de la parte II

Como dijimos en la introducción, el objetivo de esta segunda parte de la tesis es el estudio teórico del transporte de corriente eléctrica en circuitos metálicos de tamaño atómico. Más concretamente, nuestro objetivo es responder a las preguntas que hacíamos al final de la sección anterior, es decir, pretendemos averiguar cuál es la naturaleza, número y transmisión de los canales de conducción en un contacto metálico de tamaño atómico.

Como hemos comentado en el repaso histórico, los avances en nanofabricación nos hacen concebir la esperanza de que la electrónica pueda recorrer finalmente el camino que va desde la escala micrométrica actual hasta la escala atómica o molecular. Hoy en día se están dando los primeros pasos hacia lo que ya se conoce como *electrónica molecular*. Así por ejemplo, se ha hecho operar a una molécula de  $C_{60}$  como un amplificador [237] y se ha usado un nanotubo de carbono para hacer un transistor que funcione a temperatura ambiente [238]. Todo apunta a que a medio plazo seremos capaces de diseñar circuitos electrónicos átomo a átomo. Pero un requisito previo para el éxito de la electrónica molecular es el conocimiento de la relación existente entre las propiedades macroscópicas de transporte de estos circuitos y las propiedades cuánticas de los átomos (o moléculas) usados como elementos fundamentales. Nuestro objetivo es estudiar qué determina las propiedades eléctricas, como la conductancia, de circuitos atómicos. Para extraer conclusiones lo más claras posibles, nos concentraremos principalmente en el análisis del circuito más simple imaginable: un contacto de un átomo entre dos electrodos metálicos.

No cabe duda que en nuestro camino hacia los objetivos mencionados tendremos que enfrentarnos con algunas de las preguntas tradicionales en este campo:

- ¿Cuál es el origen de las diferencias entre contactos de diversos metales?
- ¿Cuál es la influencia de la geometría del contacto en la conductancia?
- ¿Qué tipo de configuraciones atómicas se suelen dar en estos contactos?
- ¿En qué situaciones se produce la cuantización de la conductancia?
- ¿Cuáles son las estructuras más simples que se pueden fabricar experimentalmente?, ¿existen y son estables contactos de un sólo átomo?



## Capítulo 6

# Origen microscópico de los canales de conducción

### 6.1 Introducción

En este capítulo nos disponemos a determinar las propiedades de transporte de un contacto atómico. Típicamente la cantidad que a uno le interesa es la corriente que circula por el contacto. En el caso de contactos metálicos, donde se verifica normalmente la ley de Ohm a los voltajes a los que estamos interesados, la cantidad relevante será la conductancia o su inverso la resistencia. En principio, para determinar la resistencia de uno de estos circuitos atómicos uno debería tener en cuenta todas las contribuciones típicas: scattering electrón-fonón, impurezas, defectos, etc. Sin embargo, en un contacto metálico con una constricción cuya sección mínima es de tan sólo unos pocos átomos, la principal fuente de resistencia es el scattering elástico con las paredes de dicha constricción. En particular, básicamente el número de modos que transmiten la corriente está controlado por la sección mínima del contacto. Cuando nos encontramos en una situación en la que sólo unos pocos canales contribuyen a la corriente, una pequeña variación en el número de canales puede suponer un cambio en la resistencia del orden de  $k\Omega$ , con lo que es evidente que la principal fuente de resistencia está concentrada en el cuello. De este modo, nos debemos centrar en una descripción adecuada de lo que sucede en la región de la constricción. Además, a las temperaturas típicas de los experimentos (1 K) la longitud de scattering inelástico es del orden de  $1 \mu m$ , con lo que nos podemos olvidar de efectos inelásticos.

Para describir la estructura electrónica y las propiedades de transporte de constricciones atómicas utilizaremos una base de orbitales atómicos. Además, el uso de una descripción tight-binding semiempírica, como la que nosotros seguiremos, nos permitirá analizar la influencia de diversos ingredientes en la correcta determina-

ción de las propiedades de transporte. En particular, creemos que una descripción completa necesita al menos los tres ingredientes siguientes:

- **Química:** cuando uno repasa la literatura, como hicimos en el capítulo anterior, puede ver claras diferencias entre los contactos de diferentes metales. Así por ejemplo, la cuantización de la conductancia sólo se observa en metales simples como el Na y metales nobles como el Au, mientras que el resto, por ejemplo los metales de transición, se alejan claramente de esta condición. Otro hecho diferencial es las distintas tendencias de los plateaus. Además con la nueva técnica introducida por Scheer *et al.* [140] se ha podido observar que los diferentes contactos muestran distinto número de canales. Todos estos hechos indican inequívocamente que para la correcta determinación de la corriente, se necesita una descripción adecuada de la estructura electrónica del contacto.
- **Geometría:** los numerosos histogramas que se encuentran en la literatura no son tanto una prueba de que la conductancia esté cuantizada [236], como de que las diversas configuraciones atómicas dan lugar a distintos resultados. Por eso, tendremos que determinar cuál es la influencia de la geometría en la conductancia.
- **Neutralidad de carga:** En los metales la longitud de apantallamiento de la interacción Coulomb es del orden de la distancia interatómica, lo que hace que se verifique de forma bastante exacta una neutralidad local de carga. Cuando uno analiza un circuito atómico, los átomos de la región del cuello ven un entorno distinto al de volumen y uno debe asegurarse de que se verifica la condición de neutralidad local.

Finalmente, este capítulo basado en las referencias [144, 143] está organizado como sigue. En la sección 6.2 expondremos nuestro modelo para un contacto atómico basado en una descripción tight-binding semiempírica de la estructura electrónica. La sección 6.3 está dedicada a la expresión de la corriente en términos de las cantidades microscópicas del contacto. En la sección 6.4 exponemos los resultados teóricos para el transporte a través de contactos de diferentes metales: metales *sp* como el Al y el Pb, metales de transición como el Nb y metales simples y nobles. La sección 6.5 está dedicada a los resultados experimentales de la Ref. [143] en los que se muestra la conexión directa entre los canales de conducción en un contacto de un átomo y los orbitales de valencia de dicho átomo. Finalizaremos en la sección 6.6 resumiendo las conclusiones de este capítulo.



## 6.2 Modelo para un contacto atómico

Como hemos comentado en la sección anterior, para el análisis de un sistema de tamaño atómico parece razonable elegir una base de orbitales atómicos para la descripción de su estructura electrónica. Esta elección se ha mostrado muy útil especialmente en el contexto del microscopio de efecto túnel [194, 231, 239, 240]. Además, el uso de una base local en combinación con técnicas de funciones de Green proporciona una forma eficiente de obtener las propiedades de transporte en términos de parámetros microscópicos [194, 231, 239, 241, 242]. En una base de orbitales atómicos el hamiltoniano electrónico adopta la forma usual

$$\hat{H} = \sum_{i\alpha,\sigma} \epsilon_{i\alpha} c_{i\alpha\sigma}^\dagger c_{i\alpha\sigma} + \sum_{i\alpha \neq j\beta,\sigma} t_{i\alpha,j\beta} c_{i\alpha,\sigma}^\dagger c_{j\beta,\sigma}, \quad (6.1)$$

donde  $i, j$  denotan los sitios atómicos,  $\alpha, \beta$  los diferentes orbitales atómicos (el número de orbitales en cada sitio se denotará por  $N_{orb}$ ) y  $\sigma$  el spin. Los elementos de hopping  $t_{i\alpha,j\beta}$  supondremos que sólo conectan primeros vecinos<sup>1</sup>. A continuación debemos decidir cómo escoger los parámetros del hamiltoniano, cuál es la base mínima para describir el transporte, qué tipos de contactos analizar, etc. Los siguientes párrafos están dedicados a la descripción de cómo tendremos en cuenta los ingredientes mínimos de los que hablábamos en la introducción del capítulo.

Existen en la literatura diversos procedimientos empíricos para determinar los parámetros del hamiltoniano tight-binding (6.1) que se sabe que reproducen adecuadamente la estructura de bandas en el volumen del material [243, 244]. Nosotros utilizaremos la parametrización propuesta en la referencia [244] dentro de la aproximación de dos centros introducida por Slater y Koster [245]. En esta aproximación de dos centros uno sólo necesita un reducido número de hoppings entre átomos vecinos, por ejemplo 4 para describir bandas  $sp$ , el resto se pueden construir sin más que proyectar adecuadamente (ver Ref. [245]).

Como base mínima para la descripción del transporte en cada metal escogemos la formada por aquellos orbitales que dan una contribución significativa a la densidad de estados alrededor del nivel de Fermi. Así, para el caso de metales superconductores del grupo III y IV, como el Al, Pb, etc., sólo incluiremos los orbitales  $s$  y  $p$ ; mientras que para un metal de transición como el Nb tenemos que introducir los orbitales  $d$ .

En un contacto atómico el entorno local en la región del cuello es muy diferente al que posee en el volumen del material, por tanto, el uso de parámetros de volumen en el hamiltoniano requiere cierta justificación. En primer lugar, la inhomogeneidad del contacto puede producir grandes desviaciones de la neutralidad local de carga que de forma aproximada debe existir en los metales. Dentro de una aproximación tight-binding este efecto puede ser corregido imponiendo neutralidad local de carga

<sup>1</sup>Esta condición puede ser rebajada fácilmente, y de hecho así lo haremos en algún caso.

a través de la variación autoconsistente de los elementos diagonales  $\epsilon_{i\alpha}$  [246]. Como discutiremos más adelante, esta autoconsistencia en la región del cuello resulta crucial para la correcta determinación de los canales de conducción. Con respecto a los elementos de hopping,  $t_{i\alpha,j\beta}$ , aunque en un principio los consideraremos iguales a los de volumen, mostraremos que los resultados son robustos con respecto a cambios en los hoppings inducidos por el desorden en las posiciones atómicas.

Hasta ahora hemos hablado de dos de los tres ingredientes que mencionábamos en la introducción, a saber, la química del contacto y la importancia de la neutralidad de carga. Nos centraremos ahora en el tercero de ellos: la geometría del contacto. Este es realmente el mayor problema con el que nos topamos, ya que en un experimento concreto no es posible saber cuáles son las posiciones exactas de los átomos que forman el contacto. Desde el punto de vista teórico uno podría determinar dichas posiciones a través de simulaciones de dinámica molecular [204, 205, 206, 207]. Sin embargo, para extraer conclusiones claras sobre la naturaleza de los canales de conducción nosotros adoptaremos una visión *estática* suponiendo una geometría dada. En concreto, nos centraremos en el análisis del contacto más elemental posible, un contacto de un único átomo como el que se muestra en la figura 6.1. La existencia de contactos de un átomo ha sido señalada desde hace años [208, 82]. Sin embargo, no existe una prueba concluyente de que los contactos más elementales que se forman sean de un único átomo. Como veremos, la combinación de la teoría que ahora pasamos a describir junto con experimentos que hacen uso de la técnica de la espectroscopía de canales, constituyen una evidencia contundente de que tales contactos son estables y reproducibles [143].

Aunque nos centremos en el caso de un contacto de un átomo, aún existen muchas posibilidades para la geometría de dicho contacto. En la figura 6.1 se muestra la geometría típica que analizaremos. Esta consiste en una estructura (compacta) fcc crecida a lo largo de la dirección (111) (denotada a partir de ahora como dirección  $z$ ), comenzando desde un átomo central. La región del cuello, que contiene  $N$  capas atómicas, se construye comenzando desde el átomo central escogiendo a cada lado los primeros vecinos, de tal forma que se da lugar a una secuencia: -6-3-1-3-6-, donde cada número indica el número de átomos en la capa correspondiente. Finalmente, la estructura está conectada a dos cristales semiinfinitos con la misma simetría que sirven como electrodos. La elección de la dirección (111) está sustentada en cálculos de dinámica molecular que indican que esta es la dirección preferida. Así, incluso en casos en los que se parte de una simetría diferente, al estirar el contacto se tienden a formar estructuras de empaquetamiento máximo (ver por ejemplo Ref. [206]). La geometría de la figura 6.1, que a menudo llamaremos geometría ideal, constituye el punto de partida de nuestro análisis, pero es evidente que ningún contacto real será exactamente así. Por tanto, deberemos estudiar cuál es el efecto del desorden y el cambio de orientación de la estructura. Además, variando el número de capas  $N$  de

la estructura podremos analizar el caso de un contacto largo o corto.

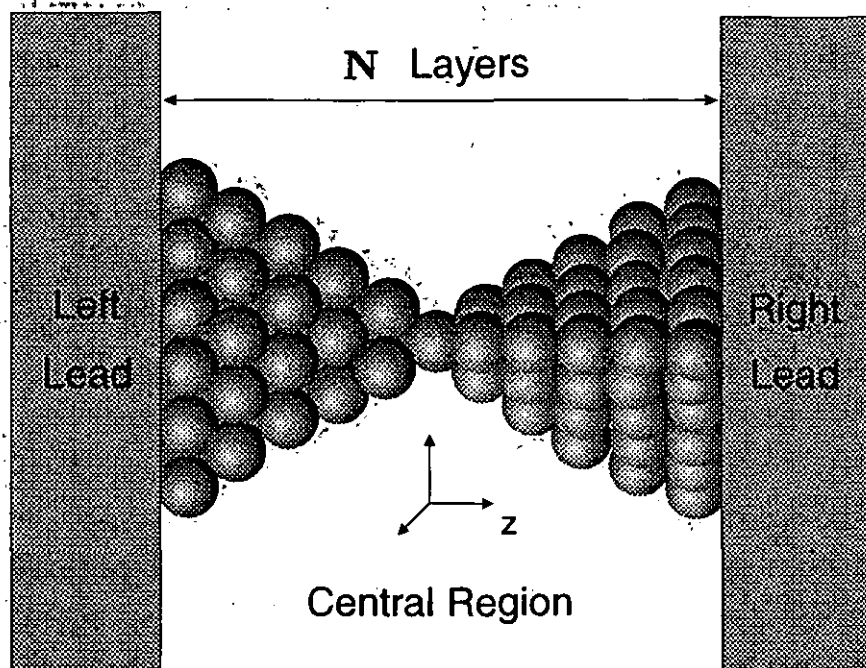


Figura 6.1: Geometría para el contacto de un átomo (para descripción ver texto). Las capas en la región central están numeradas de 1 a  $N$  comenzando por la izquierda.

### 6.3 Corriente y transmisión en un contacto atómico

Una vez descrito el modelo de contacto atómico que vamos a estudiar, sólo nos resta ver cómo se puede determinar la corriente a través de dicho contacto a partir de las cantidades microscópicas que aparecen en el hamiltoniano (6.1). Para facilitar la lectura del capítulo la derivación detallada de la expresión de la corriente en un contacto atómico de geometría arbitraria se expone en el Apéndice E. En esta sección la esbozaremos a grandes rasgos, para centrarnos en la comprensión del resultado final.

Nuestro objetivo es obtener la expresión de la corriente eléctrica a través del sistema debida a una diferencia de potencial constante entre los electrodos. Para ello es conveniente el uso de técnicas de funciones de Green fuera del equilibrio [241]. En

concreto, nosotros utilizaremos el conocido formalismo de Keldysh [118], formalismo que se detalla en el apéndice A. Esta técnica permite determinar perturbativamente las funciones de Green de un sistema *arbitrariamente* fuera del equilibrio. En nuestro problema, seguiremos un esquema perturbativo en el que se consideran tres subsistemas: la región central formada por el cuello del contacto y los dos electrodos o cristales semiinfinitos. Como perturbación trataremos el acoplamiento entre la región central y los electrodos. Al ser una perturbación one-electron es fácil llevar a cabo la teoría de perturbaciones hasta orden infinito. De este modo, debe quedar claro que este formalismo nos permite obtener la solución exacta de nuestro modelo de contacto atómico.

Dentro de este formalismo se puede escribir la corriente como en el formalismo de scattering [95]. La corriente evaluada entre el electrodo izquierdo y la región central viene dada por (ver Apéndice E y Ref. [247])

$$I = \frac{2e}{h} \int_{-\infty}^{\infty} T(E, V) [f_L(E) - f_R(E)] dE, \quad (6.2)$$

donde  $f_{L,R}$  son las funciones de Fermi para los electrodos de la izquierda ( $L$ ) y de la derecha ( $R$ ). Por su parte,  $T(E, V)$  es una probabilidad de transmisión dependiente de la energía y del voltaje, que puede escribirse en términos de las funciones de Green (retardadas y avanzadas) del sistema  $\hat{G}^{r,a}(E)$  como <sup>2</sup>

$$T(E, V) = 4\text{Tr} \left[ \text{Im} \hat{\Sigma}_L(E - e\frac{V}{2}) \hat{G}_{1N}^r(E) \text{Im} \hat{\Sigma}_R(E + e\frac{V}{2}) \hat{G}_{N1}^a(E) \right]. \quad (6.3)$$

En esta expresión  $\hat{G}_{1N}^r$  y  $\hat{G}_{N1}^a$  son matrices cuyos elementos son las funciones de Green que conectan las capas 1 y  $N$ . Por su parte,  $\hat{\Sigma}_{L,R}$  son las autoenergías que describen el acoplamiento entre la región central y los electrodos. Estas matrices tienen una dimensión igual al número de orbitales en la primera capa del cuello que está en contacto con el electrodo izquierdo o derecho ( $M_{L,R}$ ) y tienen una expresión muy simple en términos de las funciones de Green de los electrodos desacoplados:

$$(\hat{\Sigma}_{L,R}(E))_{i\alpha,j\beta} = \sum_{k,l \in L,R; \gamma,\delta} t_{i\alpha,k\gamma} g_{k\gamma,l\delta}^a(E) t_{l\delta,j\beta}, \quad (6.4)$$

donde las funciones  $g_{i\alpha,j\beta}^a$  son las funciones de Green avanzadas de los cristales semiinfinitos aislados que actúan de electrodos y pueden ser evaluadas por técnicas de recursión usuales [248].

En principio, la expresión (6.2) es válida para cualquier voltaje, constituyendo así una expresión exacta para la corriente debida a procesos elásticos. Sin embargo,

<sup>2</sup>Las funciones de Green  $\hat{G}^{r,a}(E)$  del sistema se definen formalmente como  $\hat{G}^{r,a}(E) = [E \pm i0^+ - \hat{H}]^{-1}$ , donde  $\hat{H}$  es el hamiltoniano (6.1).

estamos interesados en el rango de voltajes que se explora en los experimentos con contactos superconductores, que es del orden del gap  $\Delta$  (típicamente unas pocas décimas de  $meV$ ) [140]. Para este rango de voltajes un sistema metálico normal se comporta óhmicamente. Incluso cuando el contacto atómico exhibe resonancias alrededor del nivel de Fermi  $E_F$  [246], su anchura será en general más grande que  $\Delta$  y la linealización de la ecuación (6.2) es apropiada. En el régimen lineal la conductancia del contacto normal a temperatura cero se puede expresar como

$$G = \frac{2e^2}{h} T(E_F, 0). \quad (6.5)$$

Usando la propiedad cíclica de la traza  $G$  adopta la forma habitual de la fórmula de Landauer

$$G = \frac{2e^2}{h} \text{Tr} [\hat{t}(E_F) \hat{t}^\dagger(E_F)], \quad (6.6)$$

donde la matriz de transmisión  $\hat{t}$  viene definida por

$$\hat{t}(E) = 2 [\text{Im} \hat{\Sigma}_L(E)]^{1/2} \hat{G}_{1N}^r(E) [\text{Im} \hat{\Sigma}_R(E)]^{1/2}. \quad (6.7)$$

La existencia de  $(\text{Im} \hat{\Sigma})^{1/2}$  como matriz real está garantizada por el hecho de que  $\text{Im} \hat{\Sigma}$  es definida positiva. Además,  $\hat{t} \hat{t}^\dagger$  es una matriz hermitica con  $M_L$  autovalores reales,  $T_i$ , que están acotados entre 0 y 1<sup>3</sup>. Asociado con estos autovalores habrá  $M_L$  autovectores, que en nuestro modelo serán combinaciones lineales de los orbitales atómicos de la capa que está en contacto con el electrodo de la izquierda. Estos autovectores definen la forma en la que los orbitales contribuyen a cada canal de conducción.

Resumiendo, hemos visto que la conductancia en el régimen lineal se puede expresar como una suma de contribuciones independientes:

$$G = \frac{2e^2}{h} \sum_{i=1}^{M_L} T_i, \quad (6.8)$$

donde  $T_i$  son los autovalores de  $\hat{t} \hat{t}^\dagger$  al nivel de Fermi. Esta fórmula junto con la expresión de la transmisión (6.7) constituyen los resultados técnicos más importantes de este capítulo. La expresión de la conductancia en términos de las transmisiones de los diferentes canales nos permitirá estudiar no sólo la conductancia total, sino su descomposición en modos independientes, lo que nos ayudará a comprender mejor como tiene lugar el transporte de corriente eléctrica en los contactos atómicos de

<sup>3</sup>Todas estas propiedades se pueden deducir de las propiedades analíticas de las funciones de Green.

todo tipo de metales. Este será el objetivo de la siguiente sección, sin embargo, en lo que resta de esta nos concentraremos en la comprensión de las expresiones anteriores y trataremos de extraer algunas conclusiones utilizando argumentos muy simples. En definitiva, trataremos de obtener una cierta idea de como influyen los diversos ingredientes.

En primer lugar, veamos de que modo las expresiones anteriores nos ayudan a entender el papel de la estructura electrónica en el transporte de la corriente eléctrica. Lo que buscamos es una respuesta simple a la pregunta: ¿cómo intervienen los orbitales atómicos en los canales de conducción? Para contestar a esta pregunta volveremos al análisis de la expresión (6.7). Aunque la dimensión de  $\hat{t}\hat{t}^\dagger$  puede ser arbitrariamente grande dependiendo del tamaño de la región central, el número de canales de conducción, aquellos con una transmisión  $T_i$  no despreciable, está limitado por el número de orbitales en la región más estrecha del cuello. En particular, tendremos  $N_{orb}$  canales en el caso de un contacto de un átomo. Este hecho se puede entender con el siguiente argumento. Como la división entre región central y electrodos es más bien arbitraria, uno puede siempre redefinir los *leads* para la geometría de la figura 6.1, de tal forma que la nueva región central consista sólo en el átomo central. Entonces, las nuevas autoenergías de los leads  $\hat{\Sigma}'_{L,R}$  tendrán una dimensión de  $N_{orb}$  y la nueva transmisión admitirá únicamente  $N_{orb}$  autovalores. La conservación de la corriente a lo largo de cada canal de conducción nos asegura que los autovalores distintos de cero  $T_i$  y  $T'_i$  son los mismos <sup>4</sup>.

El argumento anterior nos permite ya hacer una estimación del número máximo de canales de conducción relevantes en el contacto de un átomo. Así, para metales *sp* como el Al o el Pb este número debería ser típicamente cuatro, mientras que para un metal de transición como el Nb (que tiene un peso despreciable de los *p* al nivel de Fermi) este número sería del orden de seis. Como discutiremos más adelante, esta estimación se debe tomar como una cota superior. El número real de canales de conducción puede ser más pequeño ya que alguno puede no dar una contribución apreciable debido a motivos de simetría <sup>5</sup>.

<sup>4</sup>Además, desde el punto de vista computacional es más eficiente evaluar la transmisión en el átomo central donde su dimensión es mínima.

<sup>5</sup>El hecho de que el número de canales sea como máximo  $N_{orb}$  es una consecuencia de que estamos trabajando en un esquema de interacción sólo a primeros vecinos. ¿Cómo modifica el número máximo de canales la inclusión de interacción a vecinos más lejanos? Estrictamente, si tuviéramos un acoplamiento o hopping entre átomos a izquierda y derecha del átomo central en la estructura de la figura 6.1, el número máximo de canales sería ahora el número de enlaces que conectan los electrodos, superando así  $N_{orb}$ . Sin embargo, sólo estamos interesados en aquellos canales con transmisiones no despreciables. Un hopping a segundos vecinos es típicamente un orden de magnitud más pequeño que un hopping a primeros vecinos. Como la probabilidad de transmisión es, al menos, proporcional al hopping al cuadrado, tendremos que los canales debidos a acoplamientos a segundos vecinos son, como mínimo, dos órdenes de magnitud más pequeños que los que nosotros consideraremos. Además, en estructuras como la que mostramos en la figura 6.1

Acabamos de ver que los orbitales atómicos controlan el número de canales, pero ¿qué sucede con las transmisiones de dichos canales?, ¿qué relación existe entre la densidad de estados en el cuello y dichas transmisiones? Es evidente que las respuestas precisas a estas preguntas no se pueden dar hasta que no se ha hecho el cálculo detallado para cada contacto concreto, pero al menos podremos extraer una idea de dichas respuestas mediante consideraciones generales.

Siguiendo el argumento de los párrafos anteriores, uno puede escribir la conductancia mediante la fórmula de Landauer (6.6) con la transmisión evaluada en el átomo central

$$\hat{t}(E) = 2 \left[ \text{Im} \hat{\Sigma}_L(E) \right]^{1/2} \hat{G}_{cc}^r(E) \left[ \text{Im} \hat{\Sigma}_R(E) \right]^{1/2}; \quad (6.9)$$

donde ahora las autoenergías describen el acoplamiento del átomo central con los electrodos y tienen una dimensión igual a  $N_{orb}$ . Por su parte,  $\hat{G}_{cc}^r$  es la función de Green retardada en el átomo central, que se puede expresar en términos de las autoenergías como:

$$\hat{G}_{cc}^r(E) = \left[ (E + i0^+) \hat{1} - \hat{\epsilon}_c - \hat{\Sigma}_L(E) - \hat{\Sigma}_R(E) \right]^{-1}, \quad (6.10)$$

donde  $\hat{1}$  es la matriz identidad y  $\hat{\epsilon}_c$  es una matriz diagonal que contiene los niveles atómicos del átomo central.

Para simplificar la discusión, supongamos ahora que sólo tenemos un orbital por sitio con un nivel  $\epsilon_0$ . En este caso, las autoenergías y la función de Green  $G_{cc}^r$  son escalares complejos, dando lugar a un único canal. La densidad de estados en el átomo central  $\rho_c(E)$  será:

$$\begin{aligned} \rho_c(E) &= -\frac{1}{\pi} \text{Im} G_{cc}^r(E) \\ &= \frac{1}{\pi} \frac{\text{Im} \{ \Sigma_L(E) + \Sigma_R(E) \}}{[E - \epsilon_0 - \text{Re} \{ \Sigma_L(E) + \Sigma_R(E) \}]^2 + [\text{Im} \{ \Sigma_L(E) + \Sigma_R(E) \}]^2} \end{aligned} \quad (6.11)$$

Definiendo los scattering rates  $\Gamma_{L,R}(E) \equiv \text{Im} \{ \Sigma_{L,R}(E) \}$  y el nivel efectivo  $\epsilon(E) \equiv \epsilon_0 + \text{Re} \{ \Sigma_L(E) + \Sigma_R(E) \}$ , podemos escribir la densidad de estados  $\rho_c$  como

$$\rho_c(E) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_L + \Gamma_R}{(E - \epsilon)^2 + (\Gamma_L + \Gamma_R)^2}, \quad (6.12)$$

que recuerda a una lorentziana, si bien debemos recordar que tanto los scattering rates como el nivel efectivo dependen de la energía. Aquí podemos ver claramente

los vecinos a izquierda y derecha del átomo central, están entre si a una distancia superior a la de segundos vecinos.

los dos efectos que sobre el átomo central provocan los acoplamientos con los electrodos. Por un lado, renormalizan el nivel atómico  $\epsilon_0$  y por otro lado, el acoplamiento proporciona una anchura  $\Gamma_L + \Gamma_R$  al nivel desnudo, que típicamente será de varios eV.

Por otra parte, es fácil ver que la probabilidad de transmisión  $T(E) = tt^\dagger$  viene dada por una fórmula tipo Breit-Wigner como

$$T(E) = \frac{4\Gamma_L\Gamma_R}{(E - \epsilon)^2 + (\Gamma_L + \Gamma_R)^2}. \quad (6.13)$$

Esta expresión es similar a la del túnel resonante a través de un nivel, si bien en este caso el “túnel resonante” tiene lugar a través de un nivel cuya anchura es de varios eV. Así pues, en el caso de un sólo orbital vemos que la transmisión y la densidad de estados del átomo central poseen una forma similar, como se muestra en la figura 6.2 para un caso académico en el que  $\Gamma_{L,R}$  y  $\epsilon$  son independientes de la energía. Recordemos que lo importante para el transporte es la probabilidad de transmisión al nivel de Fermi  $T(E_F)$ . Así, para que este canal esté totalmente abierto, el nivel de Fermi deberá caer en el centro de la “resonancia” y además debemos tener una situación simétrica  $\Gamma_L(E_F) = \Gamma_R(E_F)$ <sup>6</sup>. De este modo, el hecho de que tengamos una determinada transmisión dependerá de la posición de  $E_F$ , que a su vez dependerá de la ocupación de dicha banda a través de la condición de neutralidad de carga, con lo que se pone de manifiesto la importancia de este ingrediente en nuestra receta. En particular, si uno quiere hablar de cuantización de la conductancia en este caso deberá explicar cuál es el mecanismo robusto que hace que el nivel de Fermi caiga en el centro de la banda. No es difícil imaginarse situaciones en las que el nivel de Fermi caiga fuera de la resonancia. Un ejemplo muy ilustrativo se muestra en el trabajo que mencionamos en el capítulo anterior de Yazdani *et al.* en el que se analiza el transporte a través de átomos individuales de Xe [232].

Uno debe tener cuidado con llevar demasiado lejos la analogía del transporte en un contacto de un átomo con el túnel resonante. Del sencillo ejemplo de la figura 6.2 uno puede sacar la impresión de que la corriente está controlada exclusivamente por la densidad de estados del átomo central. Sin embargo, en la expresión de la transmisión (Ec. (6.7)) se tiene información del resto del contacto a través de las autoenergías. En realidad, más que *túnel resonante* a través de los niveles del átomo central, se trata de un “túnel resonante” que explora los estados del cuello del contacto. En este sentido uno puede decir que en cierto sentido estamos haciendo espectroscopía de cluster atómicos. No siempre será sencillo hacer una correspondencia entre la densidad de estados del átomo central y la transmisión, pero siempre esta densidad de estados local nos ayudará a comprender mejor el resultado para la conductancia.

<sup>6</sup>Esto puede parecer una condición muy restrictiva, pero recordemos que las resonancias son muy anchas.



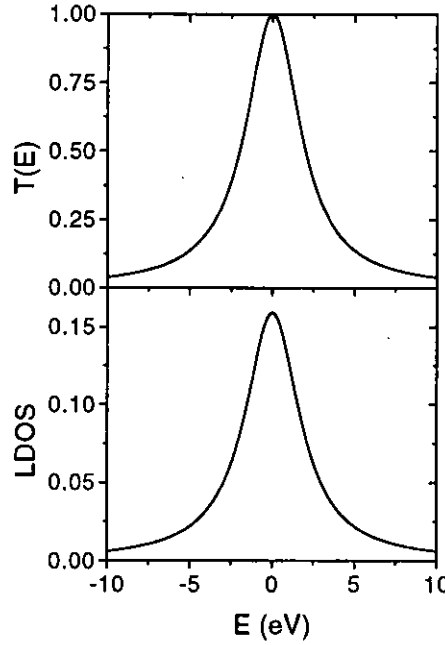


Figura 6.2: Ejemplo académico de la transmisión y la densidad de estados en el átomo central (LDOS) como función de la energía, para el caso de un orbital por átomo. Parámetros:  $\Gamma_L = \Gamma_R = 1$  eV,  $\epsilon = 0$  eV.

La pregunta que uno se hace a continuación es: ¿qué ocurre en el caso de varios orbitales por átomo? La situación se complica, pero para dar una idea consideraremos el siguiente ejemplo totalmente académico. Supongamos dos niveles por átomo  $\epsilon_1$  y  $\epsilon_2$ . Supongamos también que las autoenergías  $\hat{\Sigma}_{L,R}$  son idénticas e iguales a

$$\hat{\Sigma}_{L,R} = i\Gamma \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (6.14)$$

donde  $\Gamma$  es un scattering rate independiente de la energía. De esta forma, el problema es diagonal dando lugar a dos canales independientes con probabilidades de transmisión

$$T_{1,2}(E) = \frac{4\Gamma^2}{(E - \epsilon_{1,2})^2 + 4\Gamma^2}, \quad (6.15)$$

y las densidades de estados en los dos orbitales del átomo central serán:

$$\rho_{1,2}(E) = \frac{1}{\pi} \frac{2\Gamma}{(E - \epsilon_{1,2})^2 + 4\Gamma^2} \quad (6.16)$$

Ambas expresiones se pueden ver en la figura 6.3. Si por ejemplo tenemos un electrón por átomo y spin en la banda de conducción, la condición de neutralidad de carga hace que el nivel de Fermi caiga donde se muestra en la figura 6.3. Cuando miramos a la transmisión vemos que la posición del nivel de Fermi hace que los  $T_i$  posean un valor intermedio entre cero y uno.

Habitualmente se ha entendido el transporte en términos de canales totalmente abiertos o cerrados (transmisión 1 ó 0), especialmente en el contexto de los gases de electrones bidimensionales. Sin embargo, vemos como en los contactos atómicos surge de manera natural el concepto de canal semiabierto con una transmisión intermedia. Es fácil entender con este ejemplo que en situaciones en las que tengamos varios orbitales contribuyendo es posible la aparición de canales con transmisiones intermedias, incluso en ausencia total de desorden. La razón es que en este caso parece difícil satisfacer la condición de "resonancia" para todos los canales a la vez. Como mostraremos en la próxima sección, esta es la situación que tiene lugar en los contactos de metales tipo *sp* como el Al o el Pb y en los metales de transición como el Nb. De este modo, parece muy complicado que en el caso de estos metales se puede tener cuantización de la conductancia, reservando esta posibilidad exclusivamente al caso de los metales simples y nobles.

Los ejemplos y argumentos anteriores no pretenden ser una demostración de nada y las conclusiones más rotundas deberán esperar al cálculo detallado de ejemplos reales. Sin embargo, esperamos que sirvan para entender los resultados que se obtendrán con el cálculo completo.

Del mismo modo que hemos aprendido cualitativamente la importancia de la estructura orbital y de la neutralidad de carga, podemos entender brevemente como influye la geometría. La geometría o entorno local del átomo central determinará los acoplamientos y por tanto las formas y anchuras de las bandas, así como la posición de los niveles del átomo central, además por supuesto, de controlar los niveles globales del cluster.

Sigamos con algunos comentarios técnicos. Una de las ventajas del uso de funciones de Green es que no se necesita la existencia de unos electrodos ideales en los que los diversos modos estén desacoplados, como se supone en el formalismo de scattering. Aquí en principio estamos tratando con un sistema infinito en el que si existe desorden nunca tendremos una descomposición trivial de los modos.

Algunos autores han afirmado que en un contacto atómico no existen canales bien definidos debido a la presencia de desorden en las posiciones atómicas. En un contacto real no existe simetría traslacional, ni siquiera la simetría de una red cristalina. Esto implica que ni el momento lineal del electrón ni su momento cristalino

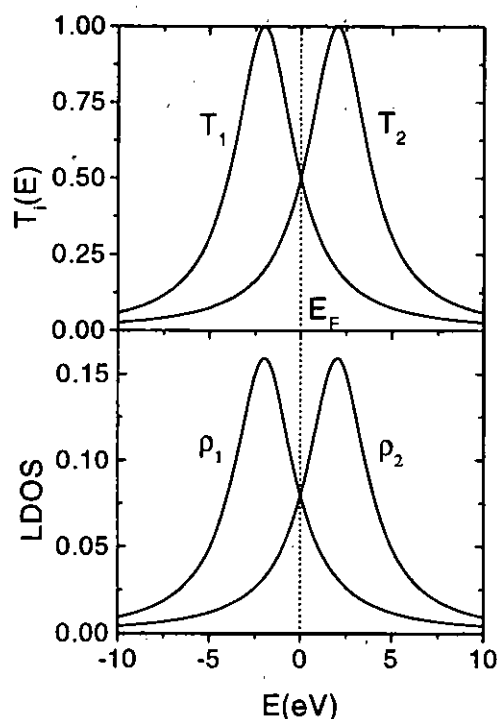


Figura 6.3: Ejemplo académico del caso de dos orbitales por átomo. En el panel superior se puede ver las dos transmisiones como función de la energía. En el panel inferior se muestran las densidades de estados en el átomo central para cada orbital. El nivel de Fermi está indicado por la raya discontinua.

son buenos números cuánticos. Pero esto no significa que uno no pueda diagonalizar el problema, como hemos visto aquí, y describir el transporte en términos de modos independientes.

Para acabar esta sección recapitularemos algunas de las ideas que hemos vertido hasta aquí. Centrándonos en el contacto de un átomo, hemos visto que sus orbitales, aquellos que dan una contribución significativa al nivel de Fermi, controlan el número de canales. Además, hemos visto la relación entre la densidad de estados y la transmisión, así como algunas conclusiones sencillas acerca de la cuantización de la conductancia en ciertos metales. Pero como resumen, nos gustaría destacar aquí la siguiente idea. Habitualmente, se ha imaginado el contacto de un átomo como el circuito más elemental que uno puede tener, suponiendo que un átomo sustenta un canal con una resistencia de  $R_0 \sim 12.900\Omega$  (ver Fig. 6.4). Sin embargo, hemos

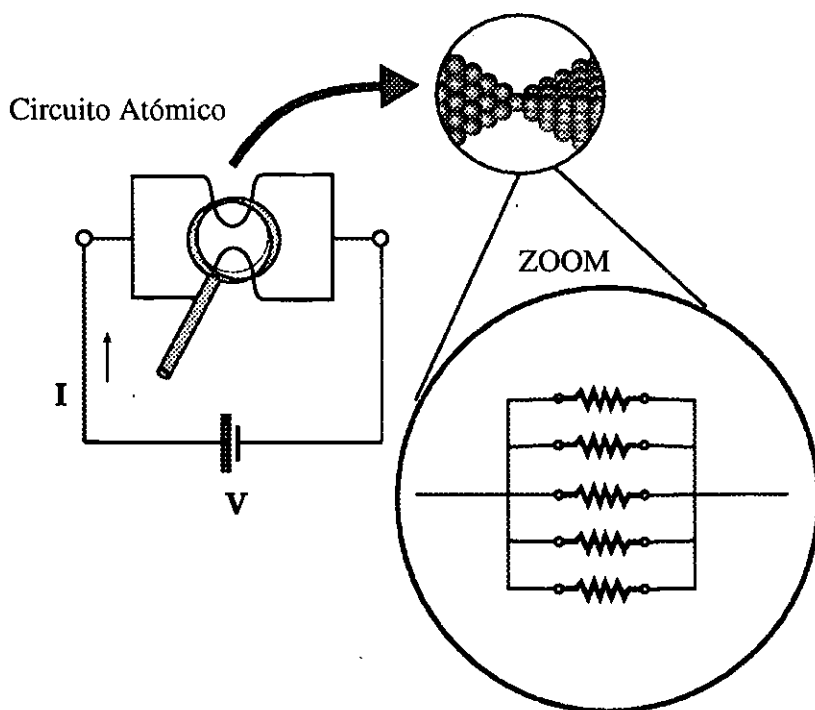


Figura 6.4: Un circuito metálico de un solo átomo aún posee cierta estructura interna dependiendo de su estructura orbital. En este sentido puede ser visto como un conjunto de resistencias en paralelo.

visto que cuando uno mira con más detalle este contacto elemental, este circuito tan simple aún posee cierta estructura interna proporcionada por los diversos orbitales. Así, este contacto se puede representar por un conjunto de resistencias asociadas en paralelo (ver Fig. 6.4). El número de estas resistencias y su naturaleza están determinadas por los orbitales del metal que forma el contacto. Por su parte, el valor de estas resistencias individuales no sólo está determinado por los orbitales del átomo central, sino por su entorno local. Recordemos que la resistencia en un sistema cuántico como este no es una cantidad local, sino que depende del sistema al que está conectado. Finalmente, nuestro objetivo en la próxima sección será el determinar el número, naturaleza y valor de estas resistencias en paralelo en el caso de contactos reales de diversos metales: metales *sp*, metales de transición, etc.

## 6.4 Análisis de diversos contactos metálicos

En esta sección analizaremos los resultados teóricos obtenidos con el modelo expuesto en las secciones anteriores. Trataremos de cubrir un amplio rango de metales, investigando en especial elementos superconductores que nos permitan una comparación experimental. De este modo, estudiaremos metales *sp* como el Al y el Pb, metales de transición como el Nb, para acabar finalmente comentando el caso de los metales simples y nobles.

### 6.4.1 Metales *sp*: Al y Pb

En primer lugar, analizaremos el caso de los metales *sp* del grupo IIIA y IVA de la tabla periódica. Como ejemplo tomaremos el Al y Pb, dos elementos superconductores con los que en la próxima sección llevaremos a cabo la comparación experimental utilizando la técnica mencionada de la *espectroscopía de canales* [140]. Comenzaremos estudiando en detalle el caso del aluminio que fue el que suscitó este trabajo [140].

Como ya dijimos en la sección 6.2, para estos metales la base mínima consta de los orbitales *s* y *p*. Escogeremos para describir la banda *p* la base formada por los orbitales  $p_x, p_y, p_z$  cuyas funciones de onda son reales (ver por ejemplo Ref. [243]).

#### Contactos de Al

La configuración electrónica del Al en sus capas más externas es  $3s^2 3p^1$ , que da lugar a una banda de conducción *sp* con tres electrones por átomo. En la figura 6.5 se muestra la densidad de estados de volumen del Al descompuesta en orbitales según la referencia [244]. Como vemos son las bandas *s* y *p* las que tienen un mayor peso en la densidad de estados al nivel de Fermi. Las bandas  $e_g$  y  $t_{2g}$  se refieren a las bandas  $3d$ , que si bien tienen cierto peso al nivel de Fermi están prácticamente vacías y no las incluiremos en nuestra base mínima <sup>7</sup>. Los niveles  $3s$  y  $3p$  están separados por una energía de 7.7 eV.

El argumento que expusimos en la sección 6.3 predice un máximo de cuatro canales para el contacto de un átomo, como mostramos a continuación el cálculo autoconsistente para la geometría ideal de la figura 6.1 da sólo tres canales con transmisiones no despreciables. Una de nuestras preocupaciones principales era la de estar seguros de que las conclusiones principales no eran fruto de efectos de tamaño finito. Así, hemos analizado el contacto para diversos tamaños del mismo (diferente número de capas *N*). Si bien uno puede ver que la transmisión del contacto es

---

<sup>7</sup>En el capítulo 7 veremos que estos orbitales *d* tienen cierta influencia en el valor de la conductancia total al hibridizarse con los *p*. Sin embargo, su inclusión no cambia las conclusiones fundamentales de este capítulo.

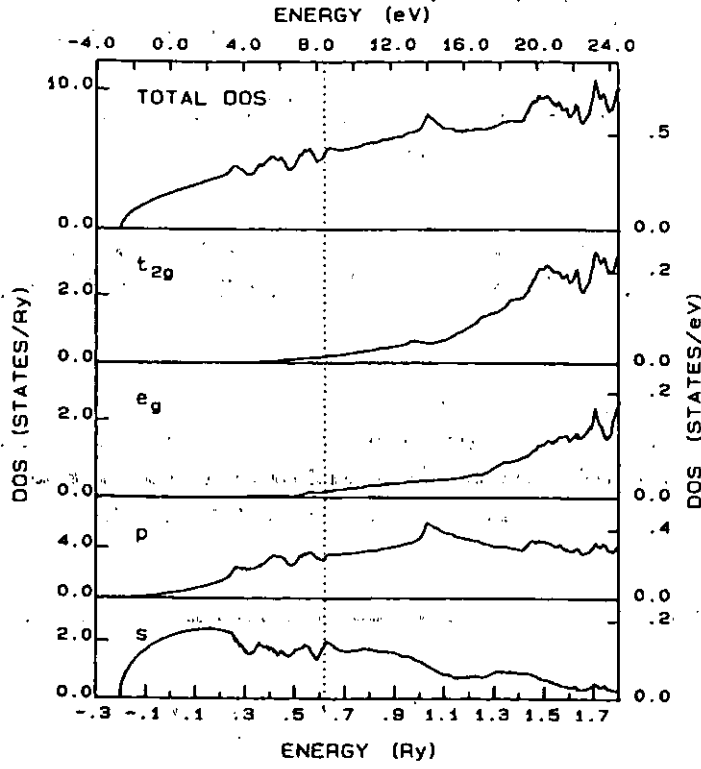


Figura 6.5: Densidad de estados del Al en volumen: la total y su descomposición en orbitales [244]. Las bandas  $e_g$  y  $t_{2g}$  se refieren a las bandas  $3d$ .

dependiente del tamaño, no lo son ni el número de canales ni su carácter o naturaleza. Así por ejemplo, en la figura 6.6 se muestran los autovalores de la transmisión como función de la energía para la geometría ideal (sin desorden) para el caso de un contacto corto ( $N = 1$ ) y uno largo ( $N \rightarrow \infty$ )<sup>8</sup>. Como se pueden ver los valores de las transmisiones cambian ligeramente, pero hay ciertas características comunes:

1. Hay tres canales con una transmisión no despreciable, el cuarto está cerrado para casi todas las energías (no se muestra en la figura).
2. La transmisión total está cercana a 1 al nivel de Fermi, para aumentar hasta

<sup>8</sup>El caso  $N \rightarrow \infty$  fue realizado con ayuda de un método de recursión descrito en [249], especialmente adaptado para calcular de forma eficiente cantidades locales como la densidad de estados en un átomo dado. Este método nos da la posibilidad de incluir un buen número de capas atómicas. En concreto, en la figura 6.6 se introdujeron 100 capas con  $N > 10^5$  átomos.

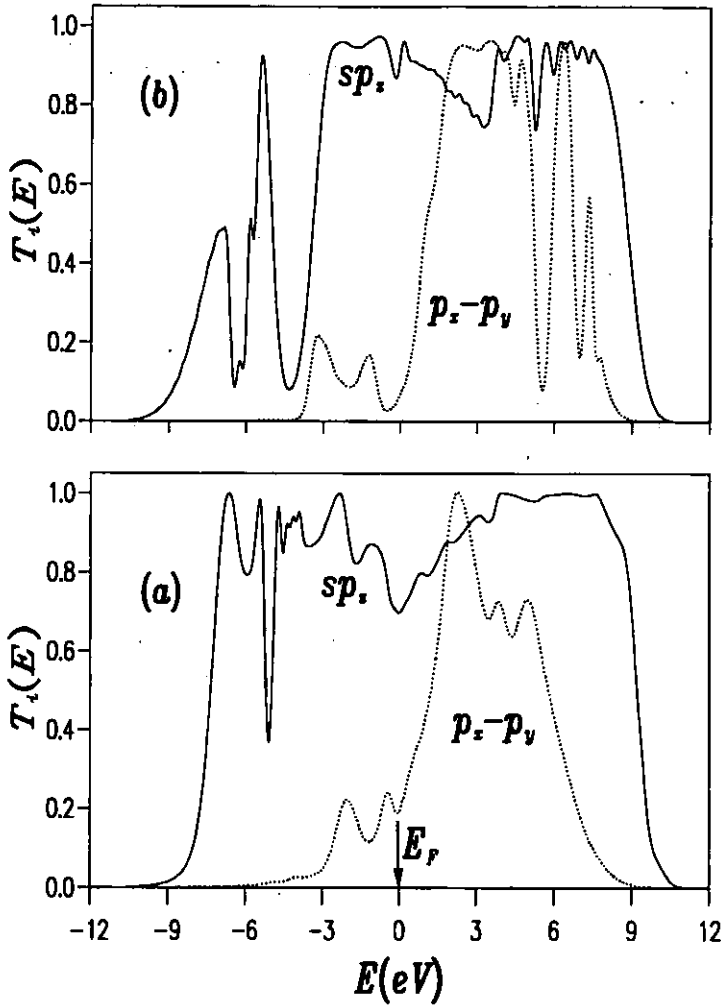


Figura 6.6: Autovalores de la transmisión como función de la energía para el caso de un contacto de Al de un átomo en dos casos extremos: (a) cuello corto ( $N = 1$ ) y (b) cuello largo ( $N \rightarrow \infty$ ) (ver nota 8). La línea continua corresponde al modo  $sp_z$  no degenerado y la línea de puntos corresponde a un modo  $p_x - p_y$  doblemente degenerado (ver texto).

casi 3 a energías superiores.

3. Hay un modo no degenerado que está abierto para casi todas las energías.

4. El segundo autovalor de la transmisión está doblemente degenerado y tiene un valor pequeño al nivel de Fermi.

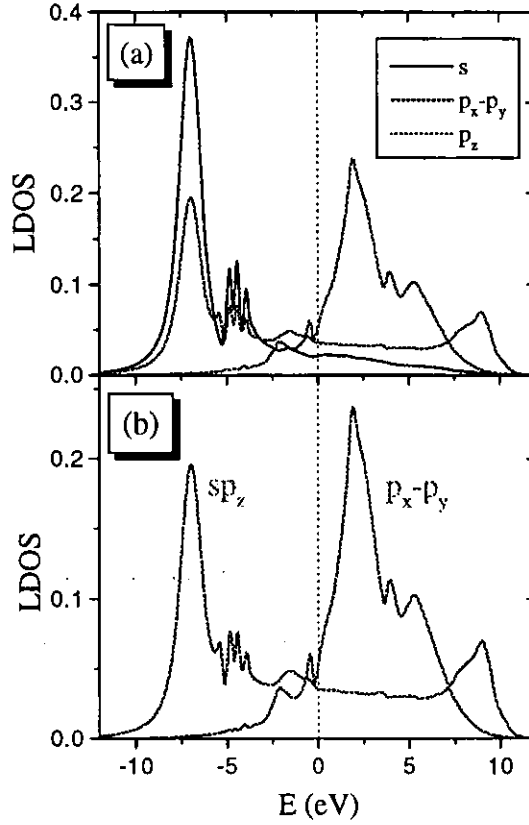


Figura 6.7: Densidad de estados en el átomo central (LDOS) en un contacto de Al con  $N = 1$ . (a) Descomposición de la LDOS en los cuatro orbitales. (b) Descomposición en dos bandas  $sp_z$  y  $p_{x,y}$ .

Como dijimos en la sección anterior el análisis de la densidad de estados nos ayudará a comprender mejor los resultados. En la figura 6.7 se muestra la densidad de estados en el átomo central (LDOS) para el contacto de un átomo entre dos superficies, es decir, el correspondiente a la figura 6.6(a). En el panel (a) se muestra la densidad de estados separada en los diversos orbitales y en el panel (b) se muestra una descomposición que resulta ser natural, como veremos más adelante, en un



orbital híbrido  $sp_z$  y en uno  $p_x$  o  $p_y$ . Destacaremos algunas cosas de la densidad de estados. Por un lado, como se puede ver en especial en el panel (a), existe un splitting entre los orbitales  $p_z$  y los  $p_{x,y}$  que están degenerados en el volumen del material. Este hecho se debe a que por la geometría del contacto el orbital  $p_z$  del átomo central, recordemos que  $z$  es la dirección del eje del contacto, se acopla más con sus vecinos dando lugar a que el “nivel efectivo”  $p_z$  baje en energías, separándose de las bandas  $p_{x,y}$  e hibridizándose con la banda  $s$  para formar una banda  $sp_z$ . Además, el mayor acoplamiento hace que la banda  $p_z$  sea más ancha que las  $p_{x,y}$ . Otro cosa a destacar es la degeneración de las bandas  $p_x$  y  $p_y$ , debida simplemente a la simetría de rotación entorno al eje  $z$  de la geometría ideal. Es evidente que esta degeneración se romperá cuando se introduzca desorden en la estructura. Finalmente, nótese la posición que ocupa el nivel de Fermi. El argumento de la neutralidad de carga nos dice que debemos colocar 3 electrones en el átomo central, esto implica que el nivel de Fermi esté situado al comienzo de las bandas  $p_{x,y}$ , lo que provoca que los canales correspondientes tengan una pequeña transmisión.

Analicemos a continuación la naturaleza de los canales. En el caso de un contacto de un átomo, podemos clasificar los diversos modos de acuerdo al carácter orbital de los autovectores en el átomo central (ver Ec.(6.9)). Así, cada canal es una combinación lineal de los orbitales del átomo central de la forma:

$$|canal\ i\rangle = c_{s,i}|s\rangle_c + c_{p_x,i}|p_x\rangle_c + c_{p_y,i}|p_y\rangle_c + c_{p_z,i}|p_z\rangle_c, \quad (6.17)$$

donde  $|\rangle_c$  indica el correspondiente orbital en el átomo central. Para ilustrar cual es el peso relativo de los diversos orbitales en cada modo, en la figura 6.8 se representan los módulos al cuadrado de los diversos coeficientes para cada uno de los tres modos en el caso  $N = 1$ , normalizados con la transmisión de cada canal. En esta figura podemos observar que el modo dominante es una combinación de los orbitales  $s$  y  $p_z$ . Por ello denotaremos a este modo como el canal  $sp_z$ , tal y como hemos hecho en la figura 6.6. El segundo autovalor, que está doblemente degenerado, vive en el subespacio compuesto por  $p_x$  y  $p_y$ <sup>9</sup>. Llamaremos a este modo canal  $p_{x,y}$ . El cuarto canal, que está prácticamente cerrado para todas las energías y no se muestra en la figura, es la combinación antisimétrica del  $s$  y del  $p_z$ . En el apéndice E explicamos en detalle la razón matemática de esta interferencia destructiva. En primer lugar, debido a la geometría del contacto se produce, como hemos visto, un splitting entre los orbitales  $p_z$  y  $p_x - p_y$ , haciendo que el problema del estudio de la transmisión se desdoble en dos problemas ( $2 \times 2$ ). Por un lado, tenemos el subespacio  $s - p_z$ , donde vive este cuarto canal, y por otro el subespacio  $p_x - p_y$ . Como se explica en el apéndice E, la razón que lleva a que en este subespacio haya un autovalor prácticamente nulo es que los hoppings entre el átomo central y los electrodos verifican de forma aproximada

<sup>9</sup>Como está degenerado uno lo puede escoger de la forma que se muestra en la figura.

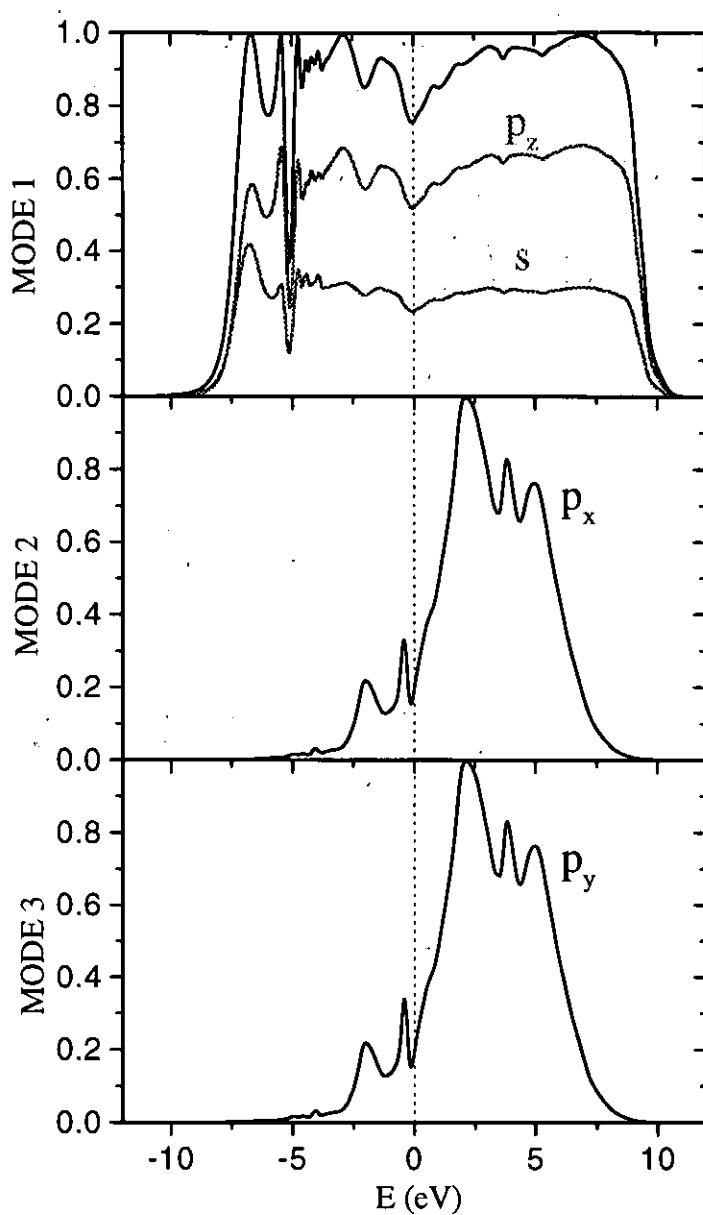


Figura 6.8: Carácter orbital de los canales de conducción en un contacto de Al de un átomo. El modo dominante (mode 1) es una combinación del orbital  $s$  y el  $p_z$ . El modo doblemente degenerado (mode2, mode3) vive en el subespacio  $p_x - p_y$ .

la condición  $t_{ss}t_{p_zp_z} \sim t_{sp_z}t_{p_zs}$ , condición que verifican todos los materiales. Así pues, podemos decir que la razón de que este canal está cerrado es una interferencia destructiva debido a la simetría de los orbitales  $s$  y  $p_z$ .

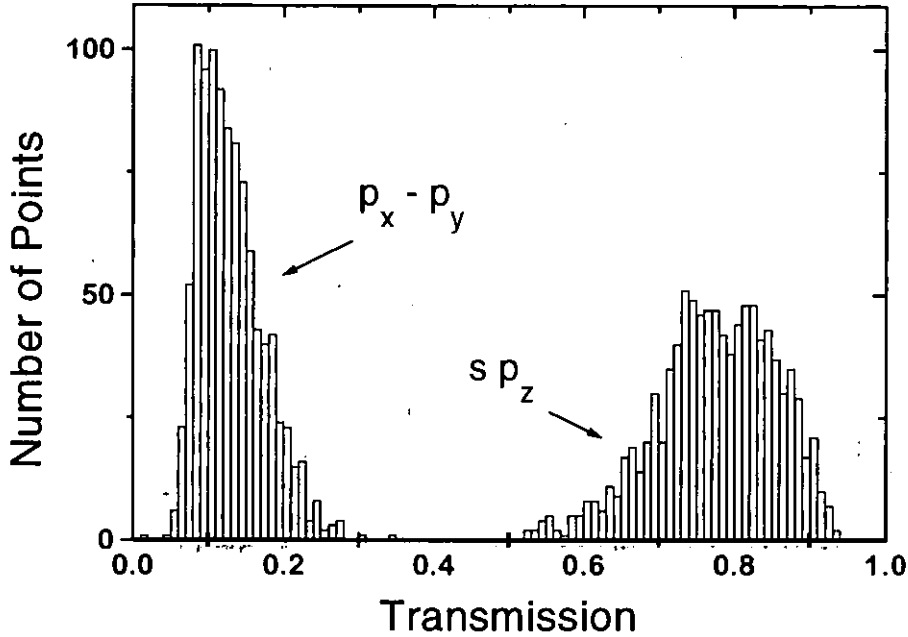


Figura 6.9: Histograma de los canales del Al en un contacto de un átomo.

Los resultados mostrados hasta ahora concuerdan bastante bien con los experimentos de Scheer *et al.* [140] (ver final del capítulo 5). Sin embargo, es evidente que ningún contacto real posee exactamente la geometría ideal que hemos analizado. Las conclusiones que uno saque de su análisis teórico deben demostrar ser robustas ante la presencia de desorden en el sistema. En nuestro caso podemos estudiar el efecto del desorden introduciendo fluctuaciones aleatorias en las posiciones atómicas de la geometría ideal. Supondremos la parametrización de los hoppings con la distancia sugerida por Harrison [243], que nos dice que los hoppings  $s$  y  $p$  decaen con el cuadrado de la distancia entre vecinos. Aunque hay ciertas características como la degeneración del segundo autovalor que, como es de esperar, desaparecen con la inclusión del desorden, las características fundamentales que encontramos para la geometría ideal son robustas. Este hecho se ilustra en la figura 6.9 donde se muestra un histograma del valor de las transmisiones individuales. Aunque, como es comprensible, los canales ya no tienen un carácter  $sp_z$  y  $p_{x,y}$  perfectamente definido, aún

podemos mantener esa notación para indicar el carácter aproximado que poseen. Por su parte, los modos tipo  $p_x$  y  $p_y$  poseen una distribución similar, de tal modo que sólo se muestra un histograma para los dos. Como vemos, la descomposición de la transmisión total consiste en un canal bastante abierto con transmisión entre 0.6 y 0.9, y dos con pequeñas transmisiones entre 0.1 y 0.3. Quizá lo más destacable es que el cuarto canal permanece cerrado con una transmisión  $< 10^{-3}$ . Como se explica en el apéndice E, la condición para que el canal  $sp_z$  antisimétrico siga cerrado es bastante robusta ante desviaciones no demasiado grandes de la condición que verifican los hoppings entre los orbitales  $s$  y  $p_z$ . Estas predicciones son consistentes con el resultado experimental de la referencia [140] para el caso del primer plateau del Al.

Por último, diremos que el análisis de contactos crecidos en otras direcciones cristalográficas nos indica que el número y naturaleza de canales no cambia con respecto a lo que hemos mostrado hasta aquí, ya que los canales están controlados básicamente por el átomo central. La única diferencia está en las transmisiones de los canales. Así por ejemplo, hemos encontrado que la transmisión total en un contacto crecido en la dirección (100) tiende a ser mayor que la de la dirección (111).

### Contactos de Pb

Después del estudio del contacto de Al, uno se pregunta cómo se generalizan los resultados al caso de un metal  $sp$  cualquiera. Del análisis realizado uno podría concluir que el número de canales en todos los metales  $sp$  va a ser tres como en el caso del Al, ya que este número depende exclusivamente de los orbitales en juego y de la simetría del contacto. Además, es de esperar que los canales admitan una clasificación similar: canal  $sp_z$  y canales  $p_{x,y}$ . Por su parte, lo que puede cambiar es el valor de la transmisión dependiendo de la valencia del metal, ya que esta determinará donde se encuentra el nivel de Fermi. Para confirmar estas impresiones, estudiaremos el caso del Pb, que posee una valencia distinta y al ser superconductor nos permitirá hacer la comparación experimental.

El plomo es un metal del grupo IVA con una estructura electrónica  $6s^2 6p^2$ , que da lugar a una banda de conducción  $sp$  con cuatro electrones por átomo. En la figura 6.10 se muestra su densidad de estados en volumen según la referencia [244]<sup>10</sup>. En su descomposición en orbitales vemos que la contribución esencial alrededor del nivel de Fermi viene de la banda  $s$  y en especial de la banda  $p$ . Por su parte, la banda  $d$  está prácticamente vacía y se puede demostrar que no juega un papel importante. La separación entre los niveles  $6s$  y  $6p$  es de aproximadamente 10 eV en el volumen.

En la figura 6.11 se muestra el resultado para la densidad de estados en el átomo

<sup>10</sup>En este cálculo de la densidad de estados de volumen no está incluido el efecto de spin-órbita, que puede ser relevante en el caso del Pb.

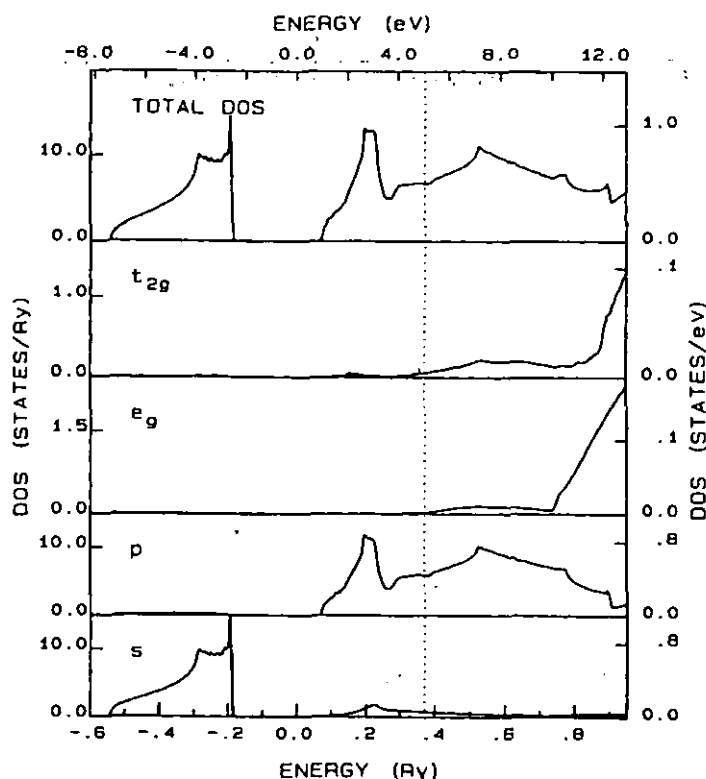


Figura 6.10: Densidad de estados del Pb en volumen: la total y su descomposición en orbitales [244]. Las bandas  $e_g$  y  $t_{2g}$  se refieren a las bandas  $6d$ .

central y las transmisiones como función de la energía para un contacto de plomo de un átomo. El resultado corresponde a la geometría ideal de la figura 6.1 con  $N = 1$ <sup>11</sup>. Con respecto a las transmisiones destacan las siguientes características:

1. Hay tres canales con una transmisión no despreciable, el cuarto está prácticamente cerrado para todas las energías ( $T_4 < 10^{-3}$ ) y no se muestra en la figura 6.11.
2. La transmisión total está entorno a 2.8 alrededor del nivel de Fermi.
3. Hay un modo que está prácticamente abierto para un amplio rango de energías.

<sup>11</sup> Al igual que para el aluminio este caso es representativo de lo que ocurre para cualquier número de capas en el contacto.

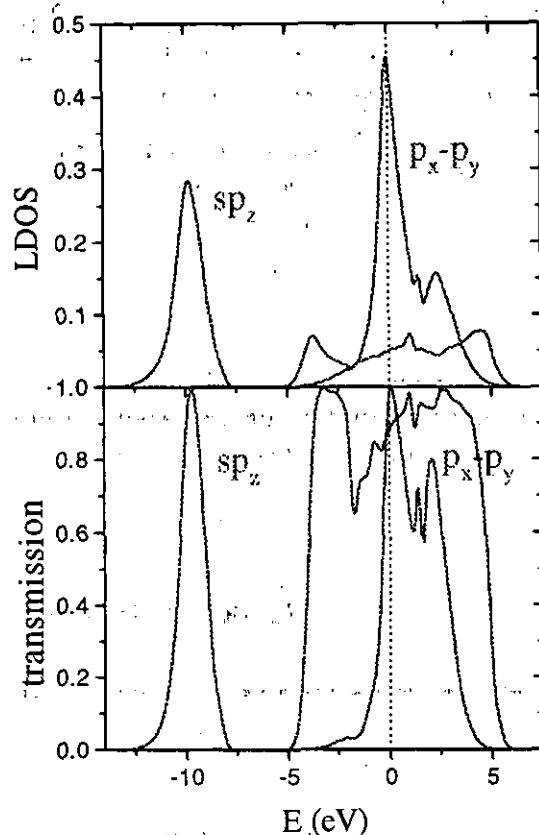


Figura 6.11: Densidad de estados y transmisión como función de la energía para el caso del Pb. La densidad de estados se ha separado en una banda  $sp_z$  y en una banda  $p_x - p_y$ . La transmisión tiene tres autovalores con transmisiones no despreciables: uno con carácter  $sp_z$  y otro doblemente degenerado con carácter  $p_x - p_y$ .

4. El segundo autovalor de la transmisión está doblemente degenerado y está bastante abierto al nivel de Fermi.

Como vemos en la figura 6.11, la dependencia de la densidad de estados y de las transmisiones con la energía son similar a las del caso del Al. Esto hace que tanto el número de canales como básicamente su carácter sea el mismo que en el caso del Al. Sin embargo, hay alguna diferencia importante. Como en el caso del Pb hay un electrón de valencia más, el nivel de Fermi cae más arriba que en el caso del Al.

En concreto, lo hace alrededor del centro de la banda  $p$  donde los tres canales están prácticamente abiertos. Esto provoca que la conductancia total sea, en el caso de la figura 6.11, del orden de 2.8. Como veremos en el capítulo siguiente, el hecho de que el nivel de Fermi caiga en el centro de la banda  $p$  también tiene repercusiones en el comportamiento del primer plateau del Pb, que presenta una tendencia diferente a la del Al.

En la figura 6.12 se muestra el carácter de los diversos canales al igual que hicimos en la figura 6.8 para el Al. Como vemos la descomposición es similar a la de aquel caso. Tenemos un modo que es la combinación de los orbitales  $s$  y  $p_z$ , y el modo doblemente degenerado vive en el subespacio  $p_x - p_y$ . El cuarto canal es la combinación del orbital  $s$  y del  $p_z$  ortogonal a la del modo 1 y permanece cerrado para todas las energías por los mismos motivos que en el caso del Al.

De este modo, se confirma la conjetura que hacíamos al inicio de esta subsección, en el sentido de que en número y naturaleza de los canales depende exclusivamente del número y naturaleza de los orbitales de valencia del átomo central.

#### 6.4.2 Metales de transición: Nb

Como ejemplo de metal de transición estudiaremos el Nb, metal que es superconductor por debajo de 9.26 K y con el que mostraremos la comparación experimental usando la espectroscopía de canales en la próxima sección.

El Nb es un metal de transición cuya estructura electrónica en sus capas más externas es  $4d^4 5s^1$ , con 5 electrones de valencia. En la figura 6.13 se muestra su densidad de estados en volumen [244]. Vemos que la contribución principal al nivel de Fermi viene de las bandas  $s$  y  $d$ . La banda  $p$  (proveniente del orbital  $5p$ ) está prácticamente vacía y no la incluiremos en el cálculo. Escogeremos para describir la banda  $d$  la base formada por los orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{zx}$ ,  $d_{x^2-y^2}$  y  $d_{z^2}$ , cuyas funciones de onda son reales (ver por ejemplo Ref. [243]).

El sencillo argumento expuesto en la sección anterior nos da una cota máxima de 6 canales para el caso de un contacto de un átomo. El análisis de la geometría ideal nos da una transmisión total entre 2 y 3 dependiendo del número de capas en la región central. La descomposición en canales muestra normalmente la contribución de 5 modos de conducción, y en alguna ocasión de 6 dependiendo del tamaño de la región central. En la figura 6.14 se muestra la descomposición de la transmisión para el caso de un contacto largo, obtenido mediante el método de recursión que se indica en la nota 8, que creemos es la situación más representativa. Como se puede observar, las bandas  $d$  causan una fuerte dependencia con la energía de los autovalores de la transmisión, variando en una escala del orden de 0.5 eV. Los orbitales  $s$  y  $d_{z^2}$  se hibridizan dando lugar al canal de conducción con la transmisión más alta alrededor del nivel de Fermi (mode 1 en la figura 6.14). El canal que está prácticamente cerrado (mode 4 en la figura 6.14) corresponde a la combinación ortogonal de estos dos

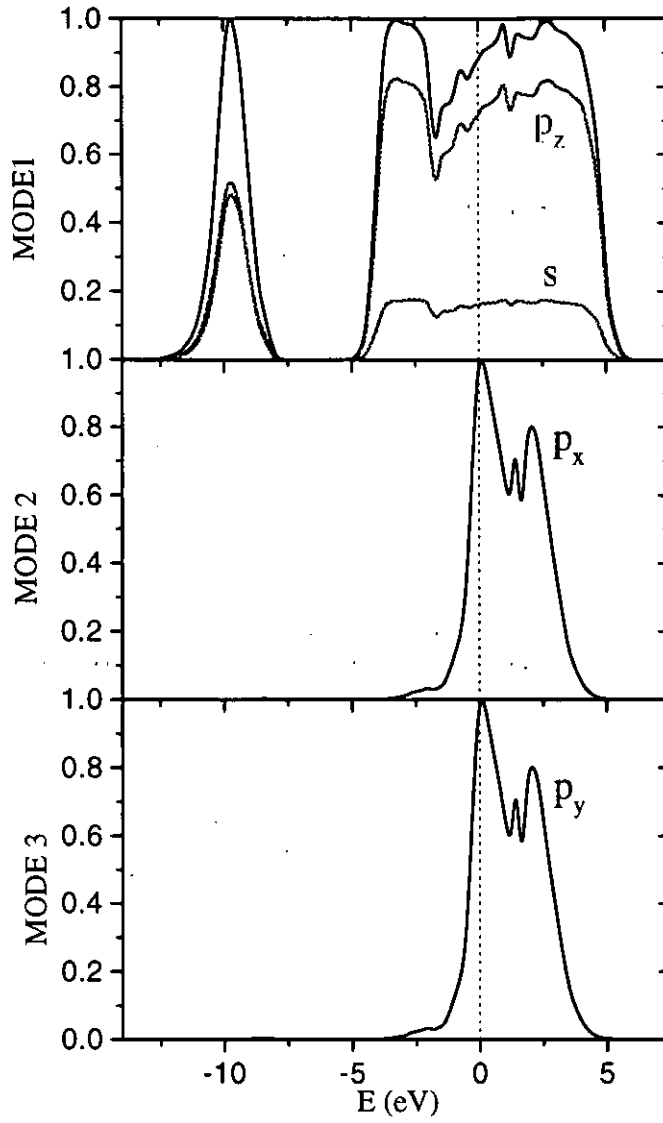


Figura 6.12: Carácter orbital de los canales de conducción en un contacto de Pb de un átomo. El modo 1 es la combinación de los orbitales  $s$  y  $p_z$  y el modo (mode2,mode3) doblemente degenerado vive en el subespacio  $p_x - p_y$ .

orbitales. También aparecen dos autovalores más que están doblemente degenerados



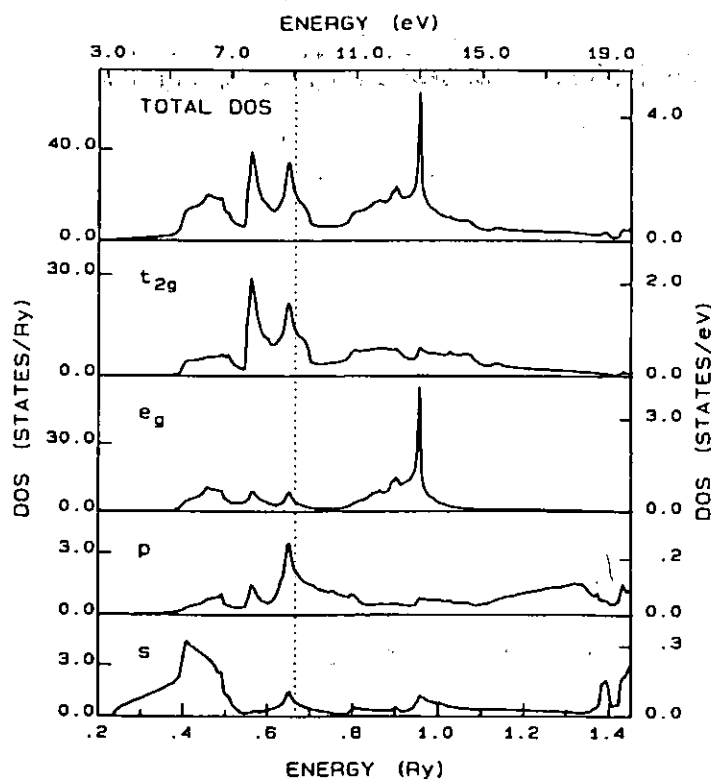


Figura 6.13: Densidad de estados del Nb en volumen: la total y su descomposición en orbitales [244]. Las bandas  $e_g$  y  $t_{2g}$  se refieren a las bandas  $4d$ .

con transmisiones  $\sim 0.7$  y  $\sim 0.3$ <sup>12</sup>. La transmisión total para el caso concreto de este contacto es de 2.5.

Vamos a analizar más en detalle el origen de esa descomposición en el caso de este metal de transición. Como siempre el estudio de la densidad de estados nos ayudará. En la figura 6.15(a) se muestra dicha densidad en el átomo central para el caso de la geometría ideal con  $N = 1$ , descompuesta en los seis orbitales que estamos considerando. Vemos que existe una doble degeneración en la densidad de estados debido a la simetría del contacto. Esta doble degeneración se refleja en la transmisión dando lugar a dos modos doblemente degenerados, como se puede

<sup>12</sup> Hemos de decir que esta doble degeneración es fruto por una parte de la simetría de la geometría ideal, y por otra del hecho que no hemos considerado el splitting existente entre los diversos niveles  $d$  para simplificar el análisis del problema.

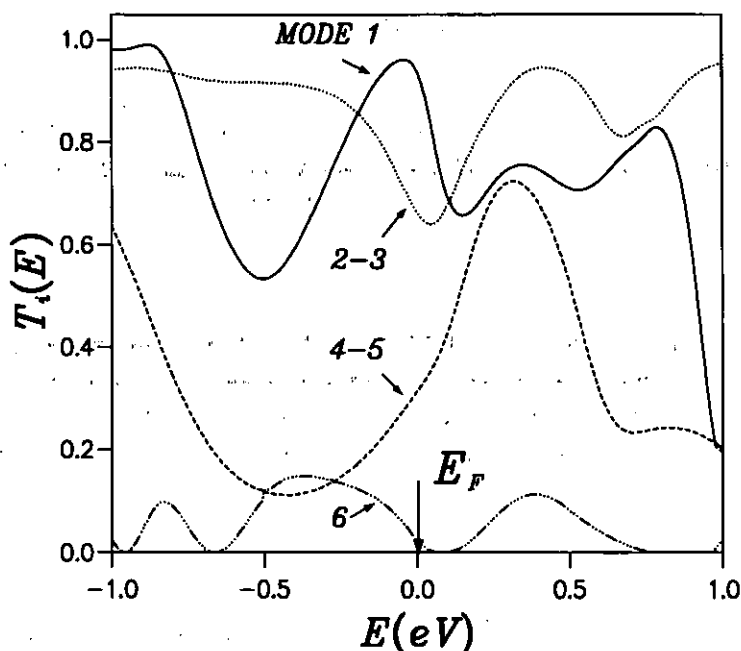


Figura 6.14: Autovalores de la transmisión como función de la energía para el caso de un contacto de Nb de un átomo, para el caso largo ( $N \rightarrow \infty$ , ver nota 8). Nótese la doble degeneración de los modos 2-3 y 4-5.

observar en la descomposición de la figura 6.15(b) realizada para el mismo caso. Es evidente que estas degeneraciones no estarán presentes en un contacto real ya que siempre existirá cierto grado de desorden. Podemos ver como en este caso de un átomo frente a dos superficies tenemos una contribución no despreciable del sexto canal.

La simetría de los orbitales marca también en este caso la naturaleza de los diversos canales de conducción. En la figura 6.16 se muestra el carácter de los modos definido de la misma forma que lo hicimos para el Al y el Pb. Vemos que el canal dominante es, como dijimos anteriormente, una combinación entre los orbitales  $s$  y  $d_{z^2}$  (mode 1 en Fig. 6.16). La correspondiente combinación ortogonal de estos dos orbitales da lugar a un canal de transmisión  $\sim 0.3$  al nivel de Fermi (mode 4 en Fig. 6.16). Esto recuerda bastante a la situación que tiene lugar en los metales  $sp$  para los canales dominante y canal cerrado. Por su parte, los dos modos que poseen transmisiones de  $\sim 0.7$  (mode 2 y 3 en Fig. 6.16) son combinaciones de los orbitales  $d_{xy}$  y  $d_{yz}$  por un lado, y  $d_{zx}$  y  $d_{x^2-y^2}$  por otro. Al nivel de Fermi tienen básicamente

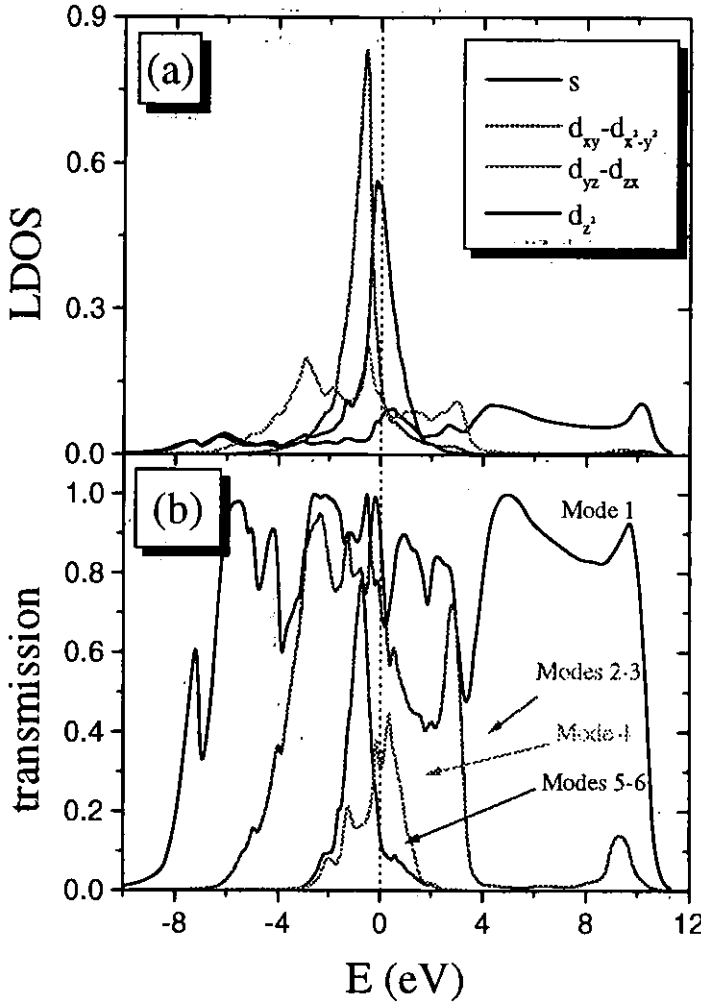


Figura 6.15: (a) Densidad de estados en el átomo central (LDOS) y (b) autovalores de la transmisión como función de la energía para el caso de un contacto de Nb de un átomo ( $N = 1$ ). Nótese la degeneración de los modos 2-3 y 5-6. El nivel de Fermi está indicado con una línea vertical discontinua.

carácter  $d_{yz}$  y  $d_{zx}$  respectivamente, lo que recuerda otra vez a la descomposición en canales  $p_x - p_y$  en los metales  $sp$ . Por último, los otros dos modos con transmisiones de  $\sim 0.1$  (mode 5 y 6 en Fig. 6.16) son fruto de las combinaciones ortogonales a las

de los dos modos anteriores, teniendo al nivel de Fermi un carácter básicamente  $d_{xy}$  y  $d_{x^2-y^2}$  respectivamente.

Así pues, queda claro que en los metales de transición los orbitales  $d$  juegan un papel crucial en las propiedades de transporte, proporcionando canales de conducción adicionales [231]. Esto hace que, en general, al nivel de los circuitos atómos los metales de transición sean mejores conductores que otros tipos de metales, invirtiéndose en algunos casos la situación que tiene lugar en los circuitos macroscópicos. La aportación de los orbitales  $d$  hace que la conductancia del último plateau en el caso de los metales de transición típicamente sea mayor que el cuanto [82, 231], con lo que no se puede hablar de cuantización de la conductancia en estos casos.

### 6.4.3 Metales simples y metales nobles

Nuestra teoría, y como veremos en la siguiente sección también los resultados experimentales, muestran que contactos atómicos de metales que tengan una contribución importante de los orbitales  $p$  y  $d$  no exhiben necesariamente, incluso en el caso de un contacto de un átomo, un número entero de modos que transmitan de forma perfecta. En otras palabras, en los metales  $sp$  o en los metales de transición no aparece el fenómeno de la cuantización de la conductancia.

La situación es diferente en el caso de metales simples como el Na o metales nobles como el Au, Ag y Cu, en los que se ha observado que la conductancia muestra cierta tendencia a adoptar valores enteros del cuanto, especialmente en el último donde  $G \sim G_0$  [208, 82, 210, 213, 217]. Tradicionalmente se ha creído que este es el caso más simple y mejor comprendido. Los modelos de electrones libres lo obtienen *ad hoc* y algún cálculo tight-binding también lo muestra [242]. Pero, es difícil encontrar en la literatura un argumento que explique por qué esta cuantización es tan robusta, en el sentido de que no parece ser afectada por el desorden y se mantiene a lo largo del último plateau (que es totalmente plano). Con nuestro modelo estos metales se describen simplemente con una banda  $s$  con un electrón por átomo. Por tanto, en este caso sólo tenemos un canal contribuyendo al transporte. Pero aún resta explicar por qué ese canal habitualmente está abierto por completo. Una posible causa ha sido señalada en un artículo reciente por Levy Yeyati *et al.* [246]. En dicho trabajo se muestra la posibilidad de que existan resonancias en la densidad de estados local en contactos de metales monovalentes. Por neutralidad de carga el nivel de Fermi cae en una de estas resonancias dando lugar a un cuanto de conductancia para el caso de un contacto de un átomo. Además, este resultado parece ser robusto ante la inclusión de desorden.

En el siguiente capítulo analizaremos las diversas tendencias de los plateaus de conductancia bajo deformaciones elásticas. En particular, estudiaremos el caso del Au como metal monovalente con un último plateau completamente plano. De este modo, pospondremos los resultados hasta dicho capítulo. Digamos aquí simplemente

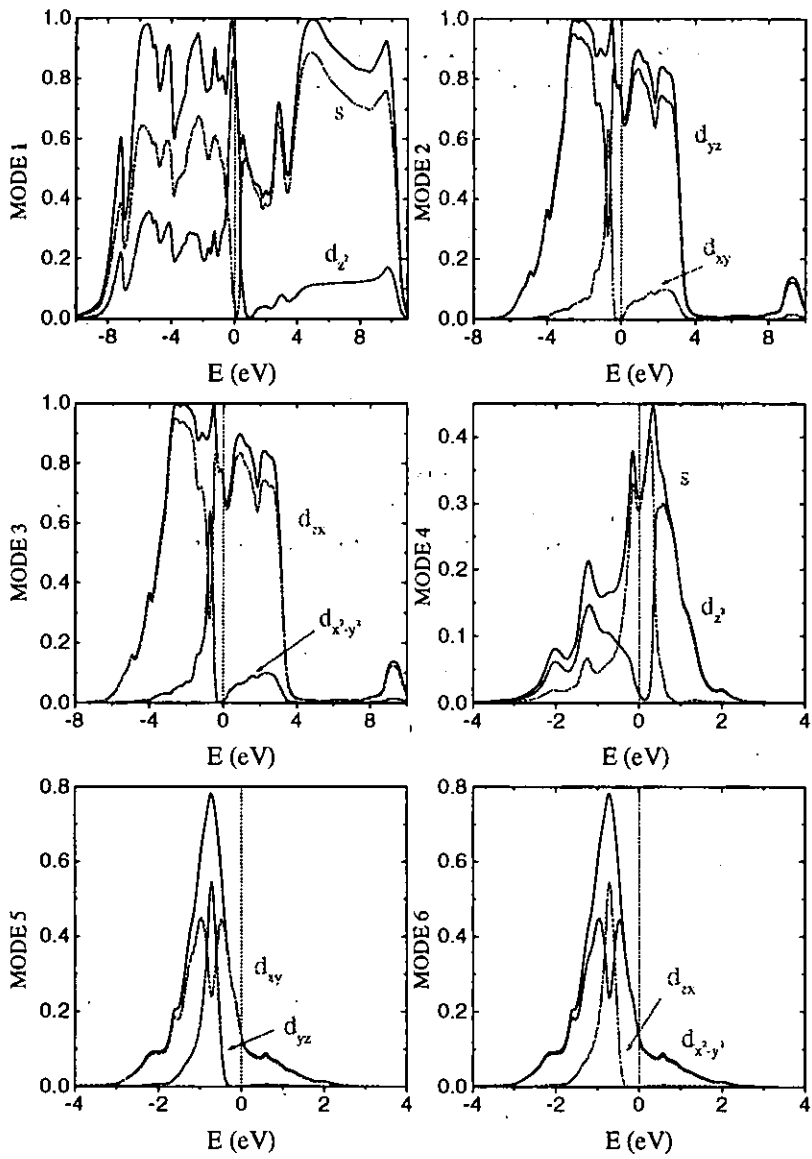


Figura 6.16: Carácter de los canales para el caso de la figura 6.15. La naturaleza de cada canal está indicada en cada panel y el nivel de Fermi se indica con una línea vertical discontinua.

que los resultados a los que llegamos son idénticos a los obtenidos en el artículo que comentábamos en el párrafo anterior [246].

## 6.5 La firma de la valencia química en la conducción eléctrica a través de contactos de un átomo

Como hemos visto hasta aquí, el número de canales de conducción en un contacto de un átomo viene determinado por el número de orbitales de valencia disponibles, y por tanto varía para los diferentes metales de la tabla periódica. Estas predicciones se comprobaron experimentalmente en la colaboración que dio lugar a la referencia [143]. Para ello se analizaron constricciones de tamaño atómico de cuatro elementos (Pb, Al, Nb y Au), barriendo así un amplio espectro de valencias y estructuras electrónicas. Para obtener información sobre los diversos canales se hace uso de la superconductividad a través de la espectroscopía de canales [143]. Esta sección está dedicada a la descripción de los resultados experimentales que se obtuvieron en el mencionado trabajo.

En este trabajo [143], se utilizaron varios métodos experimentales para producir contactos estables de tamaño atómico: un microscopio de efecto túnel (STM) para las medidas en el Pb [208], uniones de rotura mecánicamente controlada para el Nb [234], y versiones de estas últimas fabricadas mediante litografía [250] para el Al y el Au. En la figura 6.17 se muestra la evolución de la conductancia  $G$  para los cuatro metales cuando los contactos son elongados. La conductancia total disminuye a escalones hasta que el contacto se rompe. Después de ello decrece exponencialmente, lo que es una señal del régimen de túnel. Las alturas de los escalones son del orden de  $G_0$ , mientras que la serie de plateaus es diferente para cada apertura individual del contacto. Como dijimos en el capítulo anterior, se ha mostrado que el origen de estos escalones está en los reordenamientos atómicos [224, 251, 207] que tienen lugar mientras la constricción es elongada. El valor típico de  $G$  al cual el contacto se rompe, las longitudes de los plateaus y el comportamiento dentro de los plateaus son característicos de cada material. El Pb muestra plateaus con pendientes negativas, y un casi continuo decrecimiento de  $G$  entre  $3 G_0$  y  $1 G_0$ , donde el contacto habitualmente se rompe. El Al tiene plateaus con pendiente positiva, y se rompe alrededor de  $G_0$  con un salto a  $G < 0.1 G_0$ . El Nb muestra plateaus con inclinación negativa, los contactos más pequeños con conductancias entre  $2 G_0$  y  $1 G_0$ , y un salto al régimen túnel tan alto como  $G \approx G_0$ . Para las muestras litográficas de Au se obtienen plateaus peor definidos. El contacto antes de romperse tiene típicamente una conductancia entre  $0.3 G_0$  y  $0.6 G_0$ .

La elongación de un contacto se puede parar en cualquier punto y tomar las curvas I-V. Con la unión en el régimen túnel a través del vacío, las curvas I-V se corresponden bien a lo que uno espera para un único canal como se muestra para

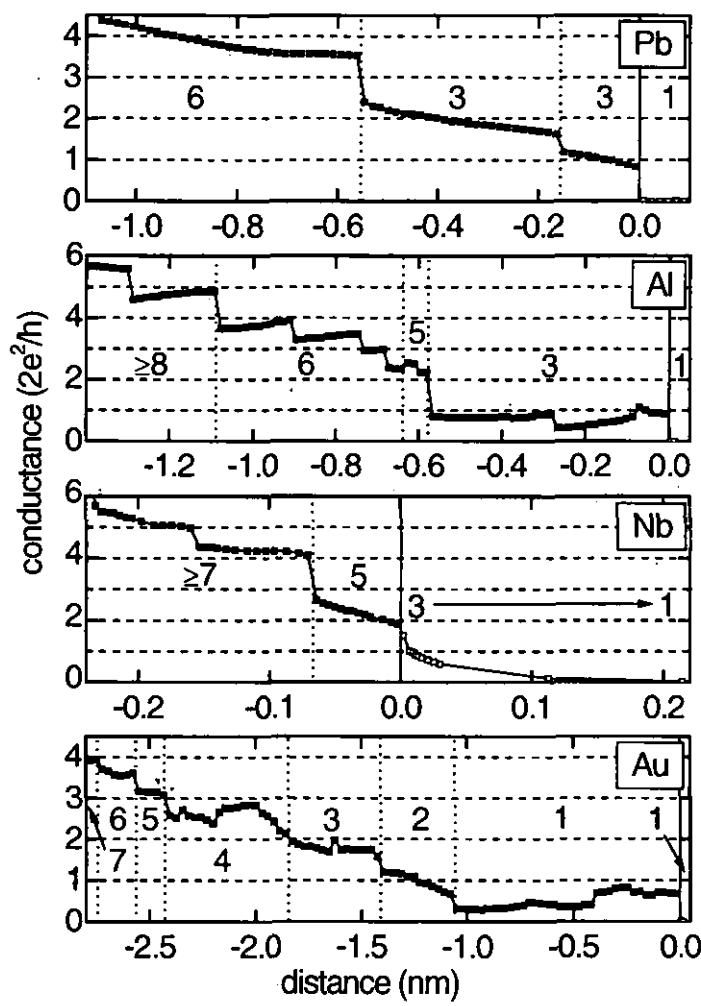


Figura 6.17: Típica evolución de la conductancia como función de la distancia, tomada en una elongación continua de los contactos, para cuatro metales diferentes. La distribución de transmisiones  $\{T_n\}$  se establece ajustando las I-Vs en cada punto. Los datos se tomaron a una temperatura de 1.5 K para el Pb, por debajo de 100 mK para el Al y el Au y a 1.6 K para el Nb. Las velocidades de elongación están en todos los casos en el rango 1-10 pm/s. El símbolo " $\geq$ " significa que sólo se pudo determinar una cota inferior para  $N$ . Plateaus correspondientes a diferentes  $N$  se separan por líneas verticales de puntos. Las flechas horizontales indican que  $N$  decrece en el régimen túnel. Los símbolos rellenos indican régimen de contacto, los abiertos régimen túnel.

el Pb en la curva (e) de la figura 6.18. En el régimen de contacto uno observa I-Vs como las que se muestran en las curvas (a)-(d) de la misma figura. Estas curvas

fueron tomadas en la misma muestra para diferentes últimos plateaus antes de la rotura. Habitualmente se ha supuesto que los contactos estables más pequeños que se pueden formar corresponden a contactos de un átomo [234]. Como veremos, este análisis apoyará esta suposición. El hecho de que existan I-Vs con diferentes estructuras dentro del gap para la misma conductancia total (ver Fig. 6.18) revela la importancia del entorno local del átomo central para las propiedades de conducción. En general, las curvas I-V en el régimen de contacto no pueden ser descritas por la teoría de un único canal. Supondremos que la corriente total se puede descomponer como (ver Cap. 2)

$$I(V) = \sum_{n=1}^N i(T_n, V), \quad (6.18)$$

donde  $i(T_n, V)$  es la corriente del canal  $n$ . Las líneas continuas en la figura 6.18 son ajustes a las curvas I-V experimentales usando la ecuación anterior, y las curvas  $i(T, V)$  teóricas calculadas en el capítulo 2 [112], con el conjunto  $\{T_n\}$  y el número de canales  $N$  como parámetros a ajustar. Detalles de este análisis se pueden encontrar en Ref. [140].

Para el Pb se encuentra que tres o cuatro canales contribuyen a la corriente total para los contactos más pequeños. A pesar de que están abiertos más de dos canales,  $G$  puede estar bien por debajo de  $2 G_0$ . Para contactos más grandes con  $G \geq 3 G_0$ , se encuentran seis o más canales. El número  $N$  de canales que se encuentran en los diferentes plateaus están indicados en la figura 6.17. Sólo se han tomado en cuenta para determinar  $N$  canales con una transmisión mayor que el 1% de la transmisión total. Aplicando un análisis similar a los diferentes metales, llegamos a la importante conclusión de que el número máximo de canales  $N_{max}$  para los contactos más pequeños es característico para un metal dado. En las curvas I-V para los contactos más pequeños de Al se encuentran típicamente la contribución de tres canales, mientras que para el Nb se detectan cinco canales. Estos resultados apoyan la idea de que  $N_{max}$  para un contacto de un átomo está limitado por el número de orbitales de valencia del átomo central  $N_{orb}$ .

Nuestras predicciones teóricas están en buen acuerdo con estas observaciones experimentales: los contactos más pequeños de Pb justo antes de la rotura presentan una conductancia entre  $1 G_0$  y  $3 G_0$ . La descomposición habitualmente resulta en tres o cuatro canales, donde la transmisión del cuarto, si está presente, es habitualmente menor que 0.03. No se encontraron últimos plateaus antes de la rotura con sólo uno o dos, ni con cinco canales. Típicamente el análisis del último plateau da un modo bien transmitido con  $T_n > 0.6$  y dos más pequeños no degenerados con  $T_n \leq 0.4$ . Atribuimos la falta de degeneración en los  $T_n$ 's más pequeños a un entorno no simétrico alrededor del átomo central en los contactos experimentales.

En la sección anterior ya señalamos el acuerdo existente para el caso de un con-



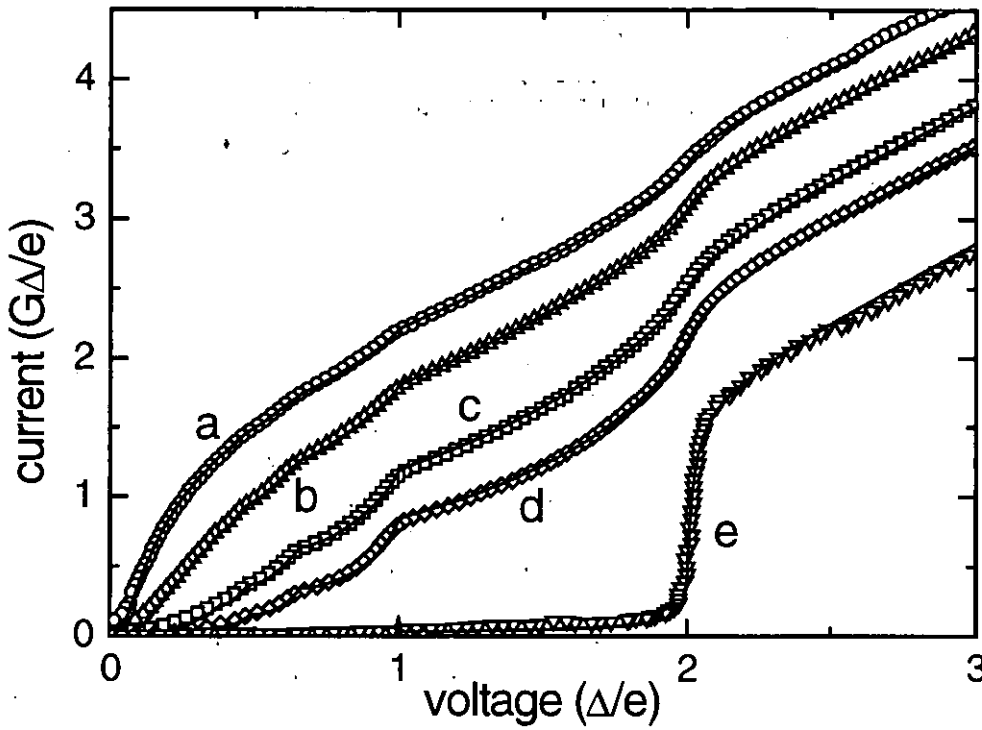


Figura 6.18: Características I-V medidas (símbolos) en cinco configuraciones diferentes de una muestra de Pb a 1.5 K usando el STM, y los mejores ajustes numéricos (líneas). Las curvas a-d tienen una transmisión total similar, cercana a 1.4; la curva e se ha tomado en el régimen túnel. Las transmisiones individuales de los canales obtenidas del ajuste son: (a)  $T_1 = 0.955$ ,  $T_2 = 0.355$ ,  $T_3 = 0.085$ ,  $T_4 = 0.005$ ; (b)  $T_1 = 0.89$ ,  $T_2 = 0.36$ ,  $T_3 = 0.145$ ,  $T_4 = 0.005$ ; (c)  $T_1 = 0.76$ ,  $T_2 = 0.34$ ,  $T_3 = 0.27$ ,  $T_4 = 0.02$ ; (d)  $T_1 = 0.65$ ,  $T_2 = 0.34$ ,  $T_3 = 0.29$ ,  $T_4 = 0.12$ ; (e)  $T = 0.026$ . El voltaje y la corriente están en unidades reducidas. El gap superconductor medido fue  $\Delta/e = 1.37$  mV.

tacto de Al en relación con el experimento de la Ref. [140]. Nuevamente podemos ver en la figura 6.17 como el último plateau para un contacto de Al posee una  $G$  por debajo de  $G_0$  a la que contribuyen tres canales. Es de destacar el hecho de que el caso de un átomo de Al entre dos superficies ha sido ya tratado con el método del funcional de la densidad [230] y otros cálculos *ab initio* [252], que han predicho  $G \simeq 2 G_0$ .

Recordemos que para el caso del Nb (ver Fig. 6.14) nuestros cálculos predecían una conductancia de  $G \simeq 2.5 G_0$ , descompuesta en cinco canales. Estos resultados

están en buen acuerdo con los resultados experimentales (ver tercer panel de Fig. 6.17). La determinación experimental de  $\{T_n\}$  es menos precisa que para los casos del Pb y Al, debido a que la densidad de estados para el Nb difiere ligeramente de la densidad BCS usada para calcular las  $i(T, V)$ . (Desviaciones de la densidad de estados del caso considerado en la teoría afectan mayormente a los escalones de corriente alrededor de  $V = 2\Delta/me$ , pero no al valor de la corriente entre ellos. Por tanto, el análisis con la densidad de estados BCS es todavía posible.) Una diferencia adicional frente a los casos del Pb y Al se observa en el régimen túnel: para contactos de Nb justo después de la rotura, contribuyen tres canales a la corriente túnel. Al aumentar la distancia entre los electrodos finalmente un canal se vuelve el dominante.

Los casos discutidos experimentalmente hasta ahora corresponden a elementos superconductores que poseen varios orbitales de valencia por átomo. Un test crucial para la validez de nuestro análisis lo proporcionaría un metal monovalente como el Au o el Na. Como comentamos en la sección anterior, estos metales pueden ser descritos por un orbital  $s$ , y el modelo para un contacto de un átomo predice la presencia de un único canal con  $T \simeq 1$  [246] en acuerdo con cálculos en los que se hace uso de simulaciones de dinámica molecular [253]. Como estos metales monovalentes no son superconductores, el método descrito hasta ahora no es directamente aplicable. Sin embargo, un pequeño pedazo de un metal normal en buen contacto con una pieza grande de un material superconductor desarrolla un gap en su densidad de estados [254]. La técnica de las MCB litográficas permite la fabricación de una constricción, donde la región central consiste en átomos de Au, embebidos en un entorno superconductor de Al. Usando una evaporación de sombra a través de una máscara se evaporaron electrodos de Al de 400 nm de grosor separados por un espaciamiento de 50 nm de ancho, que se llenaron con una capa de Au de 20 nm de ancho depositada con un ángulo diferente. La larga asimetría en grosor limita la influencia del metal normal en la densidad de estados de las cuasipartículas. Como se muestra en el panel inferior de la figura 6.17, se encontró que el contacto más pequeño de Au acomoda un único canal, contrariamente a los resultados para los metales  $sp$  y metales de transición. Sin embargo, se midió un valor para la transmisión claramente por debajo de uno. Como para los otros metales esta reducción de  $T$  con respecto a las predicciones del modelo la achacamos a la presencia de desorden en el contacto. Estas muestras de Au son más propensas al desorden debido al pequeño grosor de la capa de Au. Considerando que la exactitud en la determinación de  $\{T_n\}$  está limitada también por la densidad de estados ligeramente modificada, el ajuste con un único canal es aún muy satisfactorio en el caso del Au.

## 6.6 Conclusiones

De los resultados experimentales que hemos mostrado en la sección anterior se pueden extraer varias conclusiones. En primer lugar, estos resultados proporcionan una clara evidencia de que los contactos más pequeños que se pueden producir con las diferentes técnicas experimentales son realmente contactos de un átomo, ya que el número de canales nunca supera el número de orbitales de valencia. Es importante recalcar que en estos experimentos un único átomo determina una propiedad macroscópica como es la conductancia total del circuito macroscópico del que forma parte. Es interesante hacer notar que la corriente que puede sustentar un contacto de un átomo es tan grande como  $100\ \mu\text{A}$ , que corresponde a una enorme densidad de corriente de  $10^{11}\ \text{Acm}^{-2}$ . Esta corriente tan grande es llevada por un pequeño número de canales de conducción.

Por otra parte, el conjunto de los resultados experimentales y teóricos muestran claramente que el número y carácter de los canales de conducción en un contacto metálico de tamaño atómico están determinados por la estructura electrónica orbital y por el entorno atómico local alrededor de la región del cuello. En particular, para el caso de un contacto de un átomo los canales de conducción están determinados por la naturaleza química del átomo central. Como una regla muy simple, podríamos decir que el número  $N$  de canales de conducción activos corresponde al número de orbitales de valencia de dicho átomo. Para el caso de contactos de un átomo, el cálculo detallado, en acuerdo con los resultados experimentales, predice la presencia de tres canales de conducción para metales  $sp$  como el Al o el Pb. Para metales de transición como el Nb esperamos la presencia de cinco modos de conducción debido a la contribución de los orbitales  $d$ . En el caso de un metal simple como el Na o de metales nobles como el Au esperamos la presencia de un sólo canal debido a la contribución de la banda  $s$ . Estos hechos fundamentales no pueden ser entendido con un modelo de electrones libres. Sólo un modelo microscópico que tenga en cuenta la estructura orbital atómica así como la geometría atómica local puede explicar las propiedades de conducción de estos contactos.

Con respecto al fenómeno de la cuantización de la conductancia, los resultados mostrados en este capítulo indican que no tendrá lugar en contactos atómicos de metales  $sp$  o metales de transición debido a las contribuciones de los orbitales  $p$  y  $d$  respectivamente. Como hemos visto en estos contactos surgen de manera natural canales con transmisiones intermedias incluso en ausencia total de desorden. La posibilidad de la cuantización de la conductancia está reservada a metales simples o nobles, donde sólo tenemos la contribución de la banda  $s$ .

Diversos autores han señalado que los histogramas son una indicación del origen estadístico de la cuantización de la conductancia en contactos metálicos [255, 256]. Sin embargo, como hemos visto en este capítulo, incluso en el caso más simple de un

contacto de un átomo de un metal *sp* o de transición tenemos siempre la contribución de varios canales con transmisiones intermedias. Esto hace muy difícil la aparición de valores enteros del cuanto de conductancia e incluso la aparición de picos en los histogramas. En realidad, cuando uno repasa la literatura esto es precisamente lo que ocurre en metales de transición como el Pt, Ni, Co, Ti o el Fe [82, 231, 257, 259], no sólo no hay cuantización sino que ni siquiera aparecen picos en los histogramas.

## Capítulo 7

# Evolución de los canales de conducción bajo deformaciones elásticas

### 7.1 Introducción

En los últimos años se han realizado diversos experimentos en los que se combinan el microscopio de efecto túnel (STM) con el microscopio de fuerzas atómicas (AFM), permitiendo el estudio de forma simultánea de las propiedades eléctricas y mecánicas de contactos atómicos [220, 221, 222, 223, 224]. En estos experimentos un contacto metálico formado entre una punta y un sustrato se elonga o se contrae. Durante este proceso el contacto sufre una deformación que tiene lugar en una serie de fases elásticas, acompañadas por fases plásticas probablemente debidas a súbitos reordenamientos atómicos <sup>1</sup>. Durante las fases elásticas la conductancia cambia continuamente formando plateaus con diversas pendientes, mientras que los reordenamientos atómicos se traducen en escalones en la conductancia que muestran histéresis. La conductancia del último plateau antes de la ruptura del contacto es del orden de un cuanto de conductancia,  $G_0 = 2e^2/h$ . Como comentamos en el capítulo anterior, ese último plateau corresponde al caso de un contacto de un único átomo.

Como indicamos en la sección 6.5, experimentalmente se observa que la dependencia de la conductancia con la deformación elástica varía de contacto a contacto, pero es característica para cada metal. El primer trabajo que llamó la atención sobre las diversas tendencias de los plateaus al estirar o contraer el contacto para diferentes metales fue realizado por Krans *et al.* [82], usando la técnica de las break-junctions.

---

<sup>1</sup>Eso es lo que parecen indicar al menos las diversas simulaciones de dinámica molecular [204, 205, 207].

Estos autores investigaron tres metales: Cu, Al y Pt, encontrando que presentaban diferentes comportamientos. El cobre exhibe plateaus con pendientes negativas al estirar, lo cual es lo esperable de forma ingenua. Los últimos plateaus son bastante planos, en especial el último que posee una conductancia de  $\sim 1G_0$ . Por su parte, el aluminio sorprendentemente presenta plateaus con pendiente positiva al estirar, lo que significa que la conductancia aumenta al separar los electrodos. Por último, el platino es el más irregular de los tres, mostrando plateaus con pendiente negativa al estirar, excepto el último que posee pendiente positiva. La conclusión que se puede extraer de este y otros trabajos similares es que las tendencias de los plateaus son características de cada metal y son especialmente reproducibles en el caso del último plateau antes de la ruptura.

El objetivo de este capítulo es entender las tendencias de los plateaus que aparecen en los diversos contactos metálicos. Para ello estudiaremos de forma tanto experimental como teórica la evolución de la conductancia bajo deformaciones elásticas en contactos metálicos, centrándonos en el último plateau donde el contacto está formado presumiblemente por un solo átomo. Nos concentraremos en el análisis de contactos de Au, Al y Pb que exhiben las tres posibles tendencias. Este capítulo está basado en un trabajo realizado en colaboración con G. Rubio, C. Untiedt y N. Agraït, miembros del Laboratorio de Bajas Temperaturas de la Universidad Autónoma de Madrid [145]. En este trabajo se estudian desde el punto de vista experimental estos tres tipos de contactos formados con un STM a bajas temperaturas. Los resultados experimentales no se reducen a la conductancia total en los tres casos, sino que también se hace uso de la mencionada espectroscopía de canales para obtener la correspondiente descomposición de la conductancia. Desde el punto de vista teórico hacemos uso del modelo expuesto en el capítulo anterior, añadiendo el ingrediente de la simulación de la elongación del contacto.

La elongación (o contracción) del contacto nos proporciona un parámetro más con respecto al cual podemos seguir profundizando en nuestra comprensión del transporte en estos nanosistemas. Como veremos, las diversas tendencias de los plateaus revelan importantes aspectos de la estructura electrónica y atómica de los contactos. Siguiendo con la línea marcada en el capítulo 6, mostraremos que las diversas tendencias pueden ser explicadas de forma natural aludiendo a la diferente estructura electrónica, lo que da aún mayor soporte a nuestra visión del transporte en nanosistemas metálicos. Además, la posibilidad de analizar el problema a través de la descomposición de la corriente en canales independientes nos ayudará a comprender en detalle la naturaleza de este fenómeno.

El resto del capítulo está organizado de la siguiente forma: en la sección 7.2 describiremos brevemente los resultados experimentales acerca de la conductancia del último plateau en los tres metales indicados. En la sección 7.3 detallaremos tanto el modelo teórico como la discusión de los resultados obtenidos. En la sección

7.4 haremos algunos comentarios y resumiremos las conclusiones de este capítulo. Por último, acabaremos en la sección 7.5 con algunos comentarios sobre el futuro y los problemas abiertos referentes a los temas tratados en esta segunda parte de la tesis.

## 7.2 Evolución experimental de la conductancia

En la figura 7.1 se resumen los diferentes comportamientos de los últimos plateaus para tres metales: Au, Al y Pb. En el caso del oro los plateaus son más bien planos, especialmente el último que posee una conductancia de  $\sim G_0$ . En el caso del aluminio, la conductancia aumenta cuando se estira elásticamente el contacto variando en el último plateau típicamente entre  $0.6$  y  $1G_0$ , mientras que para el plomo la variación es la opuesta y está dentro del rango de  $3$  a  $1G_0$  para su último plateau antes de la ruptura. Estos experimentos se han realizado con un STM a bajas temperaturas ( $4.2$  K para el Au y Al y  $1.5$  K para el Pb). La descripción detallada del montaje y procedimientos experimentales se puede encontrar en [260]. Para los experimentos con Al y Au, la conductancia se obtuvo midiendo la corriente a un voltaje fijo de  $10$  mV. En el caso del Pb, ya que está en estado superconductor, la conductancia viene dada por la conductancia diferencial para voltajes mucho mayores que el gap.

Los resultados experimentales no acaban aquí. En la próxima sección mostraremos también la descomposición de la conductancia en canales para el caso del Pb, que es el elemento que presenta mayor atractivo como veremos.

## 7.3 Modelo y resultados teóricos para la evolución de la conductancia

Desde el punto de vista teórico abordaremos este problema con el modelo descrito en el capítulo anterior. En concreto, estudiaremos la evolución de la conductancia en el último plateau utilizando un contacto formado por un solo átomo. Como mostramos en dicho capítulo, nuestro modelo nos permite analizar no sólo la conductancia total, sino también como se descompone en canales, lo que nos ayudará a entender las diferentes tendencias de los plateaus para diversos metales. Además, en este trabajo pretendemos ser más cuantitativos, con lo que avanzaremos en nuestro modelo incrementando la base de orbitales utilizada e introduciendo nuevos efectos. Además, el ingrediente que debemos añadir es un modelo para simular la elongación del contacto. Esto es lo que pasamos a discutir.

Una descripción detallada de la evolución de la geometría del contacto con la presión aplicada requeriría el conocimiento de las constantes de fuerza entre todos

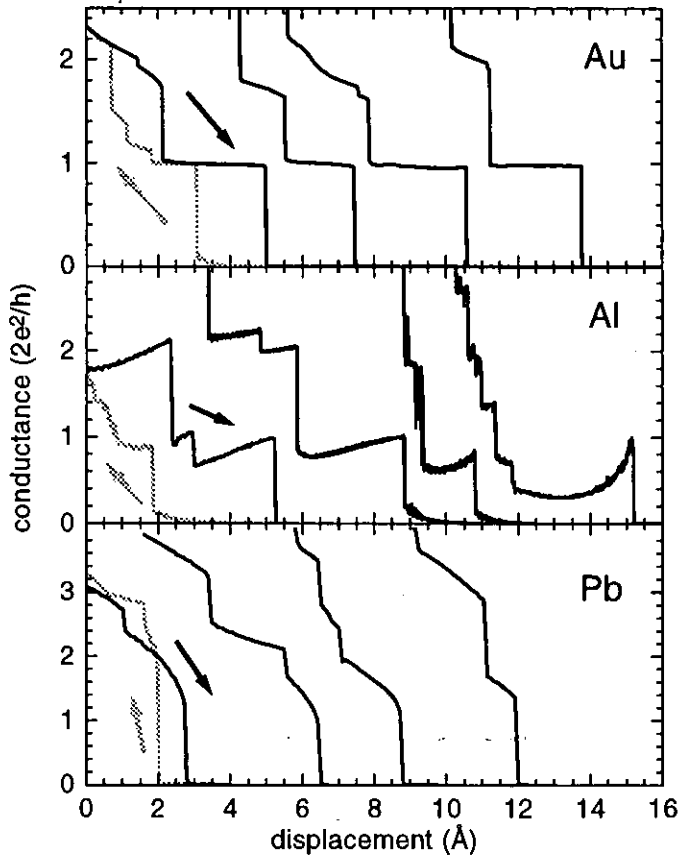


Figura 7.1: Evolución típica de la conductancia frente al desplazamiento punta-muestra para nanocontactos de Au, Al y Pb en experimentos de STM. Las flechas indican la dirección de movimiento.

los pares de átomos. Sin embargo, para analizar la deformación elástica en el último plateau es razonable suponer que el efecto más importante se debe al debilitamiento de los enlaces con el átomo central. De este modo, nuestro modelo para analizar la deformación en el último plateau consiste en aumentar o disminuir la distancia entre el átomo central y sus vecinos, tal y como se muestra esquemáticamente en la figura 7.2. Como veremos más adelante, esta modelización tan simple es suficiente para describir las tendencias observadas. En la parametrización que usamos para los



hopping, su dependencia con la distancia está bien descrita por leyes de potencias siempre que las deformaciones no sean superiores a un 5 o 10% de las distancias interatómicas de equilibrio. En concreto, en la referencia [244] se proponen leyes de decaimiento para un hopping  $t_{ll'}$  entre dos orbitales de momento angular orbital  $l$  y  $l'$  situados a una distancia  $d$  tales como

$$t_{ll'} \sim \frac{1}{d^{(l+l'+1)}}. \quad (7.1)$$

Así por ejemplo, los hoppings  $t_{ss}$  decaen como  $d^{-1}$ , los  $t_{pp}$  como  $d^{-3}$ , los  $t_{dd}$  como  $d^{-5}$ , los  $t_{sp}$  como  $d^{-2}$ , etc. Para estiramientos más grandes es de esperar un decaimiento exponencial de los hoppings [261].

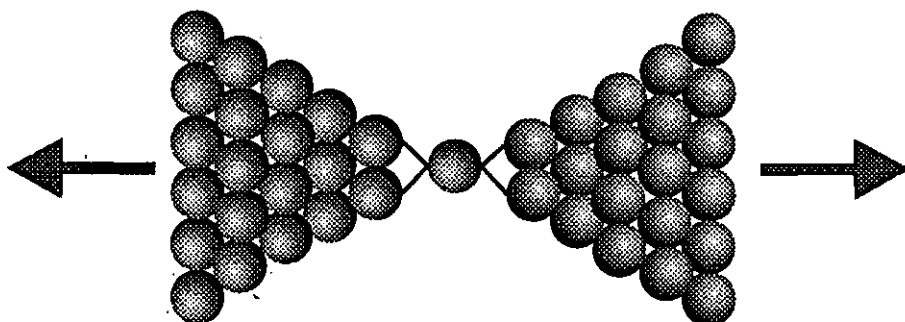


Figura 7.2: Representación esquemática del modelo de elongación para el contacto de un átomo. En este modelo se modifica la distancia entre el átomo central y sus vecinos para simular una compresión o elongación.

Para estudiar el último plateau analizaremos el contacto de un átomo que se mostraba en la figura 6.1. Recordemos que esta geometría consta de un cuello con  $N$  capas crecido sobre una red fcc a lo largo de la dirección (111) (denotada como dirección  $z$ ), conectado finalmente a dos cristales perfectos semiinfinitos que nos sirven como electrodos. Para ilustrar los resultados hemos elegido el caso de la geometría más simple posible, la de un átomo entre las dos superficies. Por supuesto, hemos verificado que para cuellos más largos ( $N > 1$ ) y diferentes modelos de elongación se obtienen resultados cualitativamente similares. Además, en algún caso comentaremos que es lo que ocurre con otras direcciones cristalográficas diferentes a la (111), lo cual será muy instructivo para revelar el tipo de estructuras que se forman en estos nanocontactos metálicos.

En la figura 7.3 se muestran los resultados obtenidos para la evolución de la conductancia total y su descomposición en canales para el caso de los tres metales

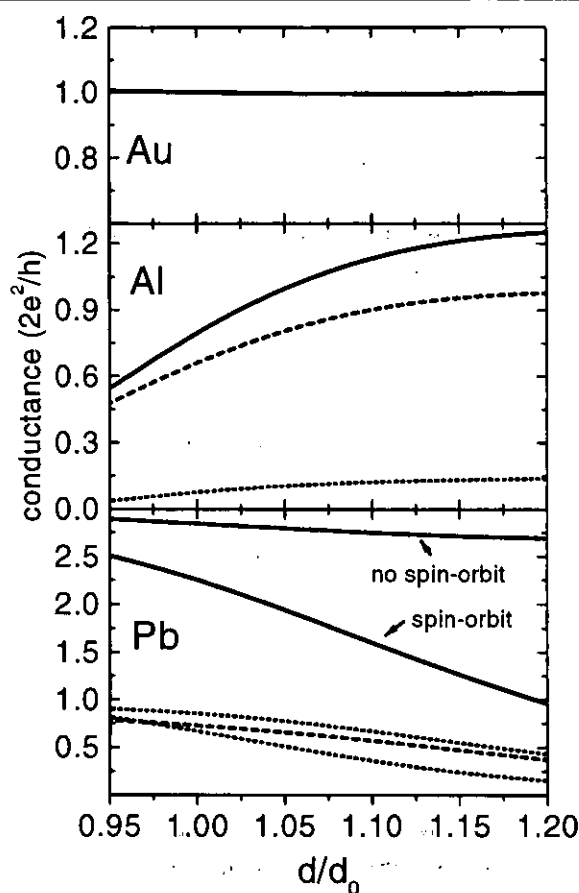


Figura 7.3: Cálculos teóricos de la conductancia total (línea continua) y su descomposición en canales para el Au, Al y Pb como función de la distancia entre el átomo central y sus primeros vecinos  $d$  en unidades de la distancia de equilibrio  $d_0$ . En el caso del Au sólo contribuye un canal. En el caso del Al tenemos tres canales (líneas discontinuas), el de menor contribución está doblemente degenerado. Para el Pb se muestra la conductancia total para el caso sin spin-órbita y con spin-órbita (ver texto), y para este último su descomposición en tres canales.

considerados. En esta figura se representa la conductancia en el último plateau como función de la distancia  $d$  entre el átomo central y sus vecinos a ambos lados, normalizada a la distancia de equilibrio  $d_0$ . En dicha figura se muestra como evoluciona la conductancia desde una situación comprimida ( $d < d_0$ ) hasta un caso en el que

el contacto está estirado<sup>2</sup>. En un primer vistazo a la conductancia total podemos ver que existe un acuerdo semicuantitativo con los resultados experimentales de la figura 7.1. Para profundizar en la comprensión de las tendencias observadas en los tres casos, analizaremos la evolución de la densidad de estados en el átomo central y las transmisiones de los canales individuales como función de la energía. Así, en la figura 7.4 se muestran ambas cantidades para los tres metales en el caso de la situación de equilibrio  $d = d_0$ . En la figura 7.5 se representa lo mismo para el caso del contacto estirado ( $d = 1.2d_0$ ).

Comencemos por comentar el caso del oro que dejamos pendiente en el capítulo anterior. Su estructura electrónica en las capas más externas es  $5d^{10}6s^1$  con un electrón de valencia ocupando la banda  $s$ . Los orbitales  $d$  están completamente llenos y no juegan ningún papel en el transporte. Sin embargo, las bandas  $6p$  tienen un pequeño peso al nivel de Fermi [244] y las hemos incluido en el cálculo junto con la banda  $s$  para estudiar si tienen alguna influencia.

Nuestros resultados predicen la presencia de un único canal al nivel de Fermi, canal que surge de la contribución del orbital  $6s$  ligerísimamente hibridizado con el  $6p_z$ . Como se puede ver en el panel superior de la figura 7.4, la densidad de estados en el átomo central y la transmisión exhiben una resonancia alrededor del nivel de Fermi. En este caso la condición de neutralidad de carga coloca el nivel de Fermi en el centro de la resonancia de la transmisión. Esto nos proporciona un mecanismo resistente para la cuantización casi perfecta en el caso del primer plateau del Au [246]. Como se ve en la figura 7.5 (panel superior), el efecto de la deformación elástica es modificar la anchura de la resonancia y por neutralidad de carga el nivel de Fermi continúa centrado en dicha resonancia, lo que da lugar a un plateau plano. Resultados similares han sido obtenidos para el caso del Au por Brandbyge *et al.* basados en cálculos LDA [253].

Como ya sabemos, en el caso del Al son los orbitales  $3s$  y  $3p$  los que dan la contribución principal a la corriente. Aunque los orbitales  $3d$  del Al están situados aproximadamente 9 eV por encima del centro de la banda  $p$ , y por tanto prácticamente vacíos [244], los hemos introducido en el cálculo ya que tienen un cierto efecto en el valor de la conductancia total como comentaremos en breve. Aunque la posición relativa de las bandas  $s$  y  $p$  es similar a la del caso del Au, el nivel de Fermi se halla en este caso más cerca del centro de la banda  $p$  para acoger a los tres electrones de valencia. De este modo, como se ve en la figura 7.4 (panel intermedio), nos encontramos como ya habíamos visto con tres canales con transmisión no despreciable: uno abierto para casi todas las energías con carácter  $sp_z$  y otro doblemente degenerado con una transmisión pequeña y con carácter  $p_{x,y}$ . La degeneración se debe a la simetría del contacto como ya comentamos en su momento. Es esta simetría la que rompe la degeneración entre los  $p_{x,y}$  y el  $p_z$  que existe en volumen dando lugar al

<sup>2</sup>Recordemos que con nuestro modelo no podemos predecir cuando se rompe el contacto.

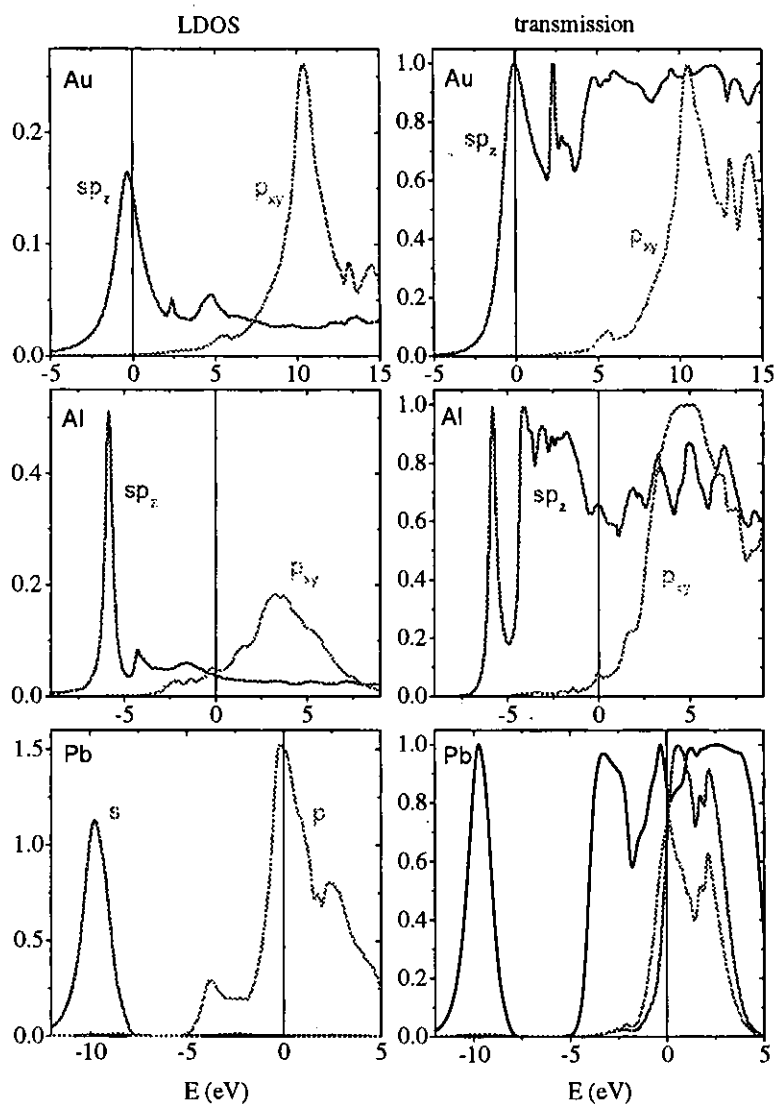


Figura 7.4: LDOS en el átomo central y transmisiones de los canales como función de la energía para la geometría ideal ( $d = d_0$ ) para el Au, Al y Pb. Las líneas verticales indican la posición del nivel de Fermi. En el caso del Pb no hemos separado las bandas  $p$  en la densidad de estados ni indicado el carácter de los canales en la transmisión debido a su complejidad.

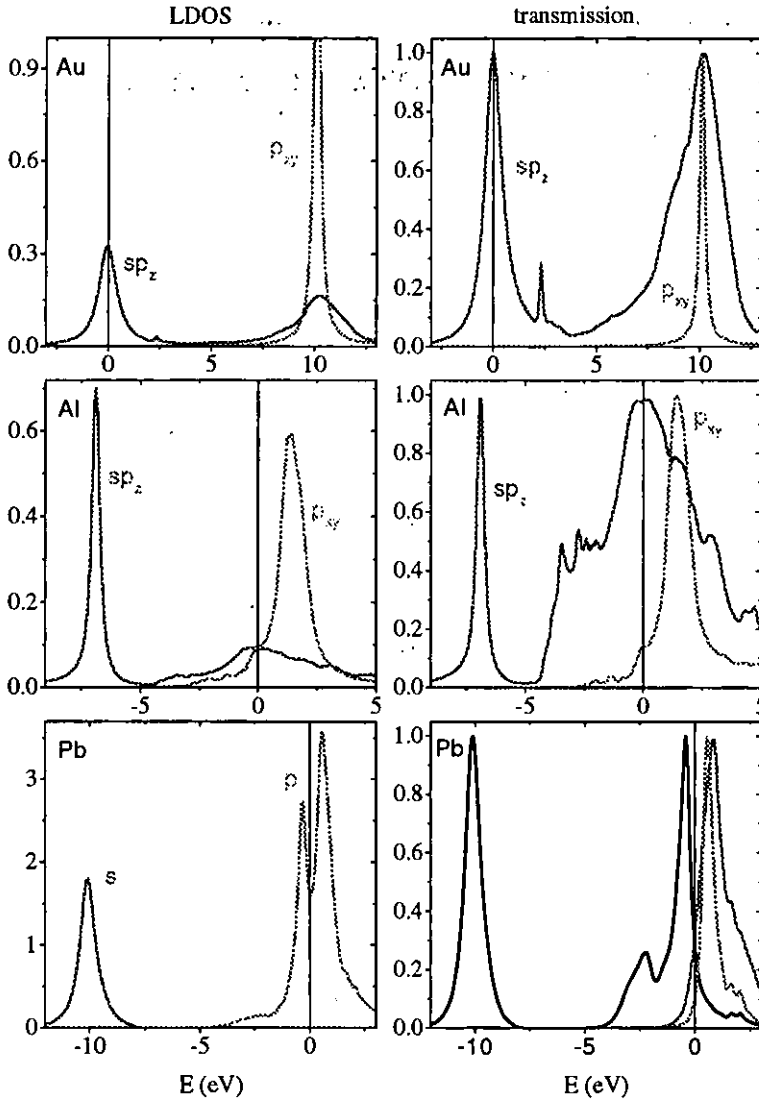


Figura 7.5: Lo mismo que en la figura 7.4 para el caso de un contacto estirado ( $d = 1.2d_0$ ),siguiendo la misma descomposición que en aquel caso.

splitting que se puede observar.

La introducción de los orbitales  $d$  en este cálculo no modifica las conclusiones del capítulo anterior en cuanto al número ni al carácter de los canales, por encon-

trarse estos muy arriba en energías. Sin embargo, reducen ligeramente el valor de la transmisión total. Así por ejemplo, para el sistema perfecto ( $d = d_0$ ) se tiene ahora una conductancia de  $\sim 0.8G_0$ . Esto es debido al efecto de la hibridización entre las bandas  $p$  y  $d$  que desplaza ligeramente la banda  $p$  a mayores energías, reduciendo así la transmisión del canal  $sp_z$  con respecto a lo que encontrábamos sin los orbitales  $d$ . En el caso del aluminio, el estiramiento induce un estrechamiento de las bandas  $sp_z$  y  $p_{x,y}$ . Este estrechamiento es más pronunciado para la banda  $p_{x,y}$  debido al decaimiento más rápido de los orbitales tipo  $t_{pp}$  (véase ecuación (7.1)), y como consecuencia el nivel de Fermi tiende a caer alrededor de la resonancia  $sp_z$  por simple conteo de electrones, lo que provoca que este canal tienda a alcanzar transmisión casi perfecta. Esta es la razón por la que en el caso del Al el contacto se termina rompiendo cuando la conductancia vale  $G_0$ <sup>3</sup>. Como podemos ver en los paneles intermedios de la figuras 7.3 y 7.5, la conductancia en la situación de estiramiento máximo no vale exactamente  $G_0$ . Esto se debe a que si bien el canal  $sp_z$  se abre completamente, los canales  $p_{x,y}$  no se han cerrado por completo como sería de esperar y a buen seguro ocurre (ver Fig. 4 de la Ref. [140]). Este tipo de pequeñas deficiencias son las que debería solventar un modelo más elaborado donde se realice mejor la consistencia y se determine de forma precisa el decaimiento de los orbitales con la distancia.

Como en el caso del Al, también son los orbitales  $s$  y  $p$  los que juegan el papel más importante en el caso del Pb. En este caso hemos comprobado que los orbitales  $d$  no ejercen ninguna influencia ya que se encuentran aún más lejos del nivel de Fermi que en el caso del aluminio. Como sabemos el número de canales de conducción para el Pb es el mismo que para el Al. Sin embargo, hay dos diferencias importantes con respecto a este último. En primer lugar, como el plomo tiene un electrón de valencia más, el nivel de Fermi se mueve a una energía en la que los canales  $sp_z$  y  $p_{xy}$  están casi totalmente abiertos. Así, como se ve en la figura 7.3 para  $d = d_0$  tenemos una conductancia de  $\sim 2.8G_0$ . En segundo lugar, alrededor del nivel de Fermi el canal  $sp_z$  es básicamente  $p_z$ , con lo cual los tres canales evolucionan de la misma forma al elongar el contacto, lo que provoca que el nivel de Fermi permanezca en el mismo sitio al estirar dando lugar a un plateau más bien plano como muestra la figura 7.3 (resultado del panel inferior sin spin-órbita). De este modo, si comparamos con los resultados experimentales de la figura 7.1, vemos que no responde a la tendencia claramente descendente. Es evidente que debemos refinar un poco más el modelo para describir adecuadamente este efecto.

Cuando uno repasa la literatura acerca del cálculo de bandas en el caso del plomo, se encuentra con que para describirlas adecuadamente debe introducir el efecto de la interacción spin-órbita [262], algo que por otra parte no es de extrañar debido

<sup>3</sup>Sin embargo, esto no explica que el contacto se rompa justo al alcanzar dicho valor, que es lo que se suele observar experimentalmente.

al número atómico tan alto que posee el plomo. Lo que haremos a continuación es estudiar si es este efecto el causante de la forma característica del plateau del plomo. Dentro de nuestro modelo de orbitales atómicos, el acoplamiento spin-órbita se tiene en cuenta añadiendo un término extra al hamiltoniano (6.1) de la forma

$$\hat{H}_{so} = \lambda_{so} \sum_{i,\alpha\beta,\sigma\sigma'} \langle \alpha\sigma | \tilde{L}\tilde{S} | \beta\sigma' \rangle c_{i\alpha\sigma}^\dagger c_{i\beta\sigma'}, \quad (7.2)$$

donde  $\tilde{L}$  y  $\tilde{S}$  son los operadores de momento angular orbital y de spin respectivamente. Por su parte,  $\alpha$  y  $\beta$  se refieren a los orbitales  $p$  en el mismo sitio de la red con spines  $\sigma$ ,  $\sigma'$  respectivamente. Por último,  $\lambda_{so}$  es la constante de acoplamiento spin-órbita que tiene valores típicos para el plomo del orden de 0.7 eV [262]. Este término de acoplamiento hace que ni el momento angular orbital ni el spin sean ya buenos números cuánticos. En la nueva base que diagonaliza el problema atómico tendremos, en lugar de los orbitales  $p$ , los estados de momento angular total  $j = 1/2$  y  $j = 3/2$ , doble y cuádruplemente degenerados respectivamente. En la notación habitual usada en espectroscopía estos dos niveles se los denota como  $p_{1/2}$  y  $p_{3/2}$ . Estos dos nuevos niveles están separados por una energía igual a  $3\lambda_{so}/2$ , con el estado  $p_{1/2}$  por debajo en energías. La evolución de la conductancia total y su descomposición en canales incluyendo el efecto del acoplamiento spin-órbita se muestran en el panel inferior de la figura 7.3. Como vemos se corresponde mucho mejor con el resultado experimental de la figura 7.1. Además, ahora no sólo la tendencia es la correcta sino que además los valores de la conductancia son más acordes. Así para  $d = d_0$  tenemos que  $G \sim 2.25G_0$ . A pesar de la introducción del spin-órbita siguen saliendo tres canales (el cuarto ahora es del orden  $10^{-3}$  o incluso algo mayor). Sin embargo, el carácter de los canales ya no es el comentado en el capítulo anterior.

Ya que el Pb es un material superconductor a la temperatura del experimento (1.5 K), se puede obtener la descomposición en canales de la conductancia usando la técnica de la espectroscopía de canales introducida en la referencia [140]. En la figura 7.6 se muestra un ejemplo típico de este análisis. Como vemos aparecen tres canales cuya evolución con la deformación está de acuerdo con los resultados teóricos que acabamos de comentar.

El pronunciado decrecimiento de la conductancia se puede entender analizando la densidad de estados en el átomo central. Para la geometría perfecta ( $d = d_0$ ) (ver Fig. 7.4 panel inferior), la energía de Fermi cae en el centro de las bandas  $p$  y no exhibe ninguna estructura asociada con el splitting spin-órbita de los niveles atómicos. La razón se debe a que el ensanchamiento de los niveles del átomo central debido al acoplamiento con los electrodos es mucho más grande que dicho splitting ( $\sim 1$  eV), sin embargo, la descomposición en canales  $sp_z$  y  $p_{xy}$  ya no es válida. En el contacto elongado (figura 7.5 panel inferior), al reducirse el acoplamiento con los electrodos, el splitting de los niveles se manifiesta en la aparición de una estructura con dos picos en

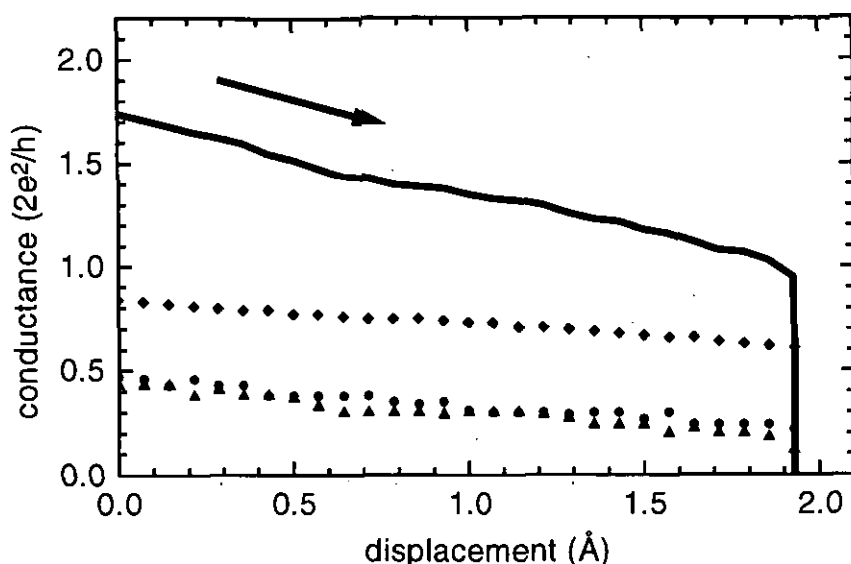


Figura 7.6: Conductancia experimental para el Pb y su descomposición en tres canales diferentes (representados como diamantes, círculos y triángulos).

la densidad de estados de la banda  $p$ , que tienen un carácter aproximado  $p_{1/2}$  y  $p_{3/2}$ . En realidad, estos dos picos no son más que los precursores de los correspondientes estados atómicos que se seleccionarían en el caso ideal de un estiramiento extremo. Es fácil entender donde va a caer el nivel de Fermi. Simplemente se tiene que dar cabida a los cuatro electrones de valencia, por tanto, dos llenan la banda  $s$  y los otros dos se colocan sobre todo en la banda doblemente degenerada  $p_{1/2}$ . De este modo, el nivel de Fermi caerá entre las dos resonancias de la densidad de estados. Lógicamente, esta estructura de resonancias también aparece en la transmisión de tal modo que el nivel de Fermi cae entre dichas las resonancias. De este modo, a medida que se estire el contacto se hará más patente el splitting y con ello se reducirá la conductancia dando lugar a un plateau con pendiente negativa.

## 7.4 Comentarios y conclusiones

Los resultados teóricos mostrados hasta ahora se han obtenido con una geometría compacta crecida a lo largo de la dirección (111). Esta parece una elección natural



ya que las caras (111) se sabe que son favorecidas energéticamente en los metales fcc. Sin embargo, hemos estudiado también geometrías crecidas a lo largo de otras direcciones cristalográficas como la (100). Como comentamos en el capítulo anterior, el número y los valores aproximados de la conductancia total no dependen de la elección de la geometría. Sin embargo, para el caso particular del Al encontramos que la conductancia decrece al estirar para la dirección (100), lo que está en desacuerdo con la tendencia experimental. Este distinto comportamiento entre las direcciones (111) y la (100) se ha encontrado también para la conductividad en volumen del Al [263]. Este resultado podría indicarnos que en estos nanocontactos se tienden a formar estructuras compactas.

En conclusión, en este capítulo hemos mostrado como los canales de conducción en contactos metálicos de un átomo no están en general ni completamente abiertos ni completamente cerrados, lo que se refleja en las variaciones de la conductancia bajo deformaciones. La conductancia aumenta o decrece con las deformaciones elásticas dependiendo de la estructura electrónica del elemento concreto.

El estudio de las tendencias de los plateaus en diversos metales nos indica que la descripción correcta de las propiedades de transporte de estos nanocontactos requiere ir más allá de una descripción de electrones libres. Hemos visto que se puede alcanzar un acuerdo semicuantitativo con los experimentos utilizando nuestro modelo tight-binding semiempírico. No hemos necesitado un tratamiento especial para cada metal, lo que indica la potencia de nuestro enfoque.

## 7.5 Futuro y problemas abiertos

En cuanto al futuro, hay muchos temas aún pendientes que podemos analizar con nuestro modelo. Por supuesto, nos resta extender estas ideas a otros metales. Como ejemplo de lo que ocurre en otros casos, como el de los metales del grupo IIB, se muestra en la figura 7.7 los resultados para el Zn y el Cd. Estos dos metales tienen una estructura electrónica  $\text{Ar } 3d^{10}4s^2$  y  $\text{Kr } 4d^{10}5s^2$  respectivamente. Son conductores porque la banda  $p$  se hibridiza con la banda  $s$  de valencia<sup>4</sup>. Además, son superconductores a bajas temperaturas con lo que son susceptibles de comparación experimental. En la figura 7.7 podemos ver que tanto su densidad de estados local como la descomposición de la transmisión en canales son similares a la del Al. Esto era de esperar ya que en el transporte sólo intervienen las bandas  $s$  y  $p$ . Estos resultados preliminares nos permiten extraer alguna idea sobre estos metales, pero aún debemos estudiar en detalle diversos efectos como la influencia de la banda  $d$ , desorden, etc.

Otro caso digno de análisis es el de los semimetales como el Sb o el Bi. Como

---

<sup>4</sup>Para los cálculos de la figura 7.7 sólo hemos incluido la banda  $s$  y la  $p$ .

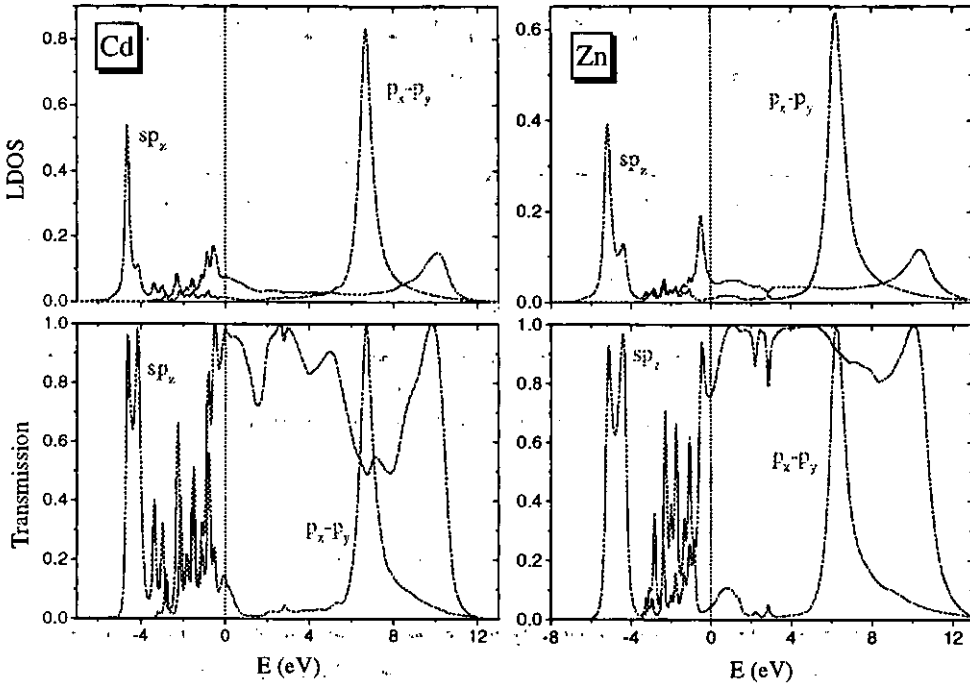


Figura 7.7: Densidad de estados local y transmisión como función de la energía para un contacto de un átomo de Cd y Zn. En ambos casos la transmisión tiene 3 autovalores con transmisiones no despreciables. El canal dominante al nivel de Fermi tiene carácter  $sp_z$ . El segundo canal está doblemente degenerado, tiene una transmisión pequeña al nivel de Fermi y posee un carácter  $p_x - p_y$ . El cuarto canal está cerrado por los motivos explicados para el Al. La densidad de estados en el átomo central se muestra descompuesta en dos bandas  $sp_z$  y  $p_x - p_y$ . La posición del nivel de Fermi se indica con una línea vertical de puntos.

señalamos en el capítulo anterior, Krans *et al.* [212] mostraron que un contacto de Sb muestra plateaus de conductancia por debajo del cuanto, lo que parece razonable debido a la pequeña densidad de estados de un semimetal al nivel de Fermi. Sin embargo, ha aparecido recientemente un trabajo en el que se muestra que posibilidad de la cuantización de la conductancia en un contacto de otro semimetal como el Bi [258], resultado que está en contradicción con el de otros laboratorios (C. Untiedt, comunicación privada).

En principio, los semimetales pueden ser analizados con nuestro modelo teórico.

Sin embargo, la neutralidad local de carga a buen seguro no es una aproximación tan buena en este caso debido a la gran longitud de Fermi de un semimetal. De todos modos, dicha neutralidad es siempre una primera aproximación en el tratamiento autoconsistente de la interacción electrón-electrón. El estudio de los semimetales es uno de los trabajos pendientes que serán abordados en el futuro.

Un caso muy interesante es el de los metales ferromagnéticos como el Fe, Co o Ni. En contactos de estos metales se tiene rota la simetría de spin, con lo que los canales se dosdoblarán dependiendo del spin. Esto se ilustra en la figura 7.8, donde se muestran resultados preliminares para el caso de un contacto de Co de un átomo. En dicha figura se puede ver como los autovalores de la transmisión se desdoblan en spin up y spin down. Como vemos se pueden dar situaciones curiosas como esta, en la que para el spin up tenemos básicamente un canal debido a la banda  $s$  del Co, y seis canales para spin down debido a la contribución de la banda  $3d$  del Co. El estudio exhaustivo de los metales ferromagnéticos desde el punto de vista tanto teórico como experimental es uno de los retos pendientes que esperamos sea abordado en breve.

En este capítulo nos hemos centrado en el estudio del contacto más elemental posible, el contacto de un átomo. Dicho contacto se corresponde con el último plateau de conductancia antes de la rotura. Otro de los objetivos pendientes es el análisis de otros plateaus. En principio el esquema teórico permite analizar contactos de sección arbitraria, pero el problema es determinar cuál es la geometría en esos casos. Lo ideal sería poder combinar nuestros cálculos para las propiedades de transporte con simulaciones de dinámica molecular para determinar la geometría del contacto.

Todavía quedan por comprender algunos aspectos del transporte en nanocontactos metálicos. Por ejemplo, ¿a que se debe la serie tan peculiar de saltos en la conductancia en el caso de metales simples [213]? (ver Cap. 5). ¿Cuál es el origen de los picos en los histogramas de conductancia? Como señalamos en el capítulo 5 las propiedades de transporte y mecánicas de los contactos están íntimamente ligadas. Por eso, en nuestra opinión la respuesta a las dos preguntas anteriores está en las propiedades mecánicas de los contactos. Por motivos energéticos los contactos podrían tener preferencia por determinadas configuraciones atómicas, lo cual explicaría la posibilidad de esos patrones en la evolución de la conductancia. Pero esto sólo es una especulación, que sería interesante explorar en los estudios de la dinámica molecular de los contactos.

El siguiente paso en nuestro estudio del transporte en nanocontactos podría ser la extensión de nuestro modelo al caso de contactos moleculares. En principio, los conceptos utilizados aquí para el análisis de la corriente eléctrica a través de un átomo acoplado a electrodos metálicos, se pueden extender al caso de circuitos moleculares.

En los últimos años se ha comenzado el estudio experimental y teórico de la corriente eléctrica a través de moléculas individuales. Estos circuitos moleculares se

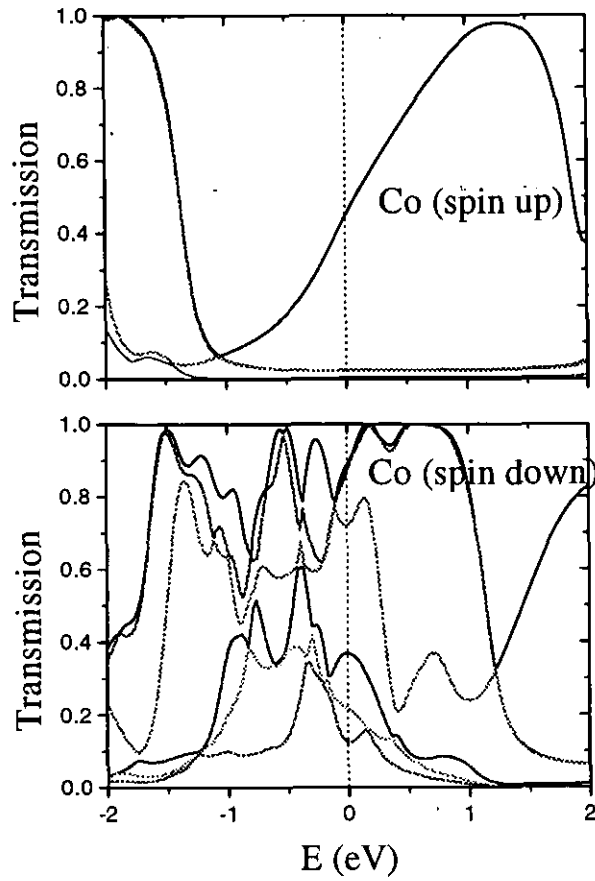


Figura 7.8: Transmisión como función de la energía para un contacto de un átomo de Co. Los autovalores están separados en spin up y spin down debido a la rotura de la simetría de spin en este metal ferromagnético. La estructura electrónica del Co es  $\text{Ar } 3d^7 4s^2$ . Alrededor del nivel de Fermi tenemos un canal con carácter  $s$  para el spin up y 6 para spin down debido a la contribución de la banda  $d$ . El nivel de Fermi está indicado con una línea vertical de puntos.

pueden formar con el STM [264, 265, 266, 267] o con las uniones de rotura (MCB) [268]. Recientemente se han desarrollado diversos esquemas teóricos para describir el transporte molecular [264, 269, 270, 271, 272, 273], que utilizan ideas similares a las que hemos expuesto aquí. Prácticamente todos estos esquemas hacen uso de bases atómicas y de funciones de Green para el estudio de las propiedades electrónicas y de transporte. El ingrediente nuevo, con respecto a los contactos atómicos, es la

determinación de los niveles de la molécula y sus acoplamientos con los electrodos. La estructura electrónica de la molécula se suele determinar con el método del Hückel extendido. La conclusión más importante que están arrojando todas estas teorías es que el transporte de corriente eléctrica en estos contactos está determinado por los niveles de las moléculas individuales, de forma similar a lo que hemos mostrado en estos capítulos para el caso de circuitos atómicos.

Si bien hemos comenzado a responder algunas de las preguntas fundamentales en el contexto de los circuitos atómicos y moleculares, para el éxito de la *electrónica molecular* aún restan por responder algunas otras, cruciales igualmente, como:

- ¿Qué tipos de átomos o moléculas deberíamos usar, a fin de que se puedan integrar en un circuito macroscópico y permitan realizar millones de operaciones por segundo?
- ¿Qué técnicas experimentales debemos desarrollar para incorporar los átomos o moléculas con precisión y rapidez?

No cabe duda que estamos en un momento crucial del desarrollo de la nanoelectrónica. En breve sabremos si la electrónica molecular supondrá una de las revoluciones tecnológicas del próximo siglo, o si por el contrario se quedará en una mera curiosidad académica.



## Apéndice A

# El Formalismo de Keldysh

Este apéndice está dedicado al estudio de las funciones de Green fuera del equilibrio, en concreto al estudio del formalismo desarrollado en 1964 por L.V. Keldysh [1]. Además del artículo original, existen en la literatura excelentes trabajos dedicados a esta técnica [2, 3, 4]. A pesar de ello, he decidido incluir este apéndice ya que el formalismo de Keldysh constituye la herramienta básica de esta tesis. He tratado de exponerla de un modo claro y consiso, de tal modo que sea fácilmente accesible para alguien que esté familiarizado con la teoría de perturbaciones usual para las funciones de Green de un sistema en equilibrio [5, 6, 7].

En su trabajo original L.V. Keldysh desarrolló una técnica diagramática para calcular las funciones de Green de un sistema *arbitráriamente* fuera del equilibrio [1]. Dicha técnica es una extensión natural al caso de no equilibrio de la conocida teoría diagramática que Feynman introdujo en Teoría Cuántica de Campos [8]. La importancia del formalismo de Keldysh reside en que nos permite ir más allá de la habitual respuesta lineal. Realmente, esta técnica nos proporciona un método bastante general para hacer Mecánica Estadística fuera del equilibrio desde un punto de vista perturbativo. Desde su aparición ha sido utilizada en innumerables campos (ver referencias en [4]). En especial, ha sido aplicada al estudio del transporte de corriente eléctrica en todo tipo de uniones (véase por ejemplo [9]).

Este apéndice está organizado de la siguiente forma: en la sección I se sientan las bases de lo que es el formalismo de Keldysh. En la sección II se describe la representación matricial de las funciones de Green fuera del equilibrio. En concreto, se estudian algunas de las relaciones existentes entre las diversas funciones de Green que entran en juego y que hacen que esta técnica sea especialmente útil. En la sección III se discutirán brevemente las reglas de Feynman que rigen la construcción de los diagramas para el caso de no equilibrio. Finalmente, acabaremos con la bibliografía de este apéndice.

## A.1 El contorno de Keldysh

Consideremos un sistema físico descrito por el hamiltoniano independiente del tiempo

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}^i, \quad (\text{A.1})$$

donde  $\hat{H}_0$  describe el sistema de partículas libres y  $\hat{H}^i$  la interacción entre las partículas.

En equilibrio termodinámico, el estado del sistema lo describimos en el conjunto estadístico gran canónico con la matriz densidad

$$\hat{\rho} = \frac{1}{Z} e^{-\beta \hat{H}}; \quad Z = \text{Tr} [e^{-\beta \hat{H}}], \quad (\text{A.2})$$

donde  $\beta = T^{-1}$  y medimos las energías de las partículas con respecto al potencial químico  $\mu$ , es decir,  $\hat{H}$  es en realidad  $\hat{H} - \mu \hat{N}$ , donde  $\hat{N}$  es el operador número de partículas.

Estamos interesados en saber cómo evoluciona este sistema cuando a partir de un instante inicial  $t_0$  es sometido a una perturbación dependiente del tiempo  $\hat{V}'(t)$ . Para un tiempo posterior  $t > t_0$ , el sistema evoluciona gobernado por el hamiltoniano

$$\hat{\mathcal{H}}(t) = \hat{H} + \hat{V}'(t), \quad (\text{A.3})$$

donde  $\hat{V}'(t) = 0$  para  $t < t_0$ . Para la descripción de su dinámica usamos la representación de Heisenberg. En dicha representación los estados son independientes del tiempo y los observables obedecen la ecuación de movimiento

$$i \frac{\partial}{\partial t} \hat{A}_{\mathcal{H}}(t) = [\hat{A}_{\mathcal{H}}(t), \hat{\mathcal{H}}(t)], \quad (\text{A.4})$$

donde el subíndice  $\mathcal{H}$  indica representación de Heisenberg. El valor esperado del operador  $\hat{A}$  en el instante de tiempo  $t$  será

$$\langle \hat{A}(t) \rangle = \text{Tr} [\hat{\rho}_{\mathcal{H}} \hat{A}_{\mathcal{H}}(t)], \quad (\text{A.5})$$

donde recordemos que la matriz densidad en la representación de Heisenberg no depende del tiempo.

En este apéndice nuestro objetivo se centra en la evolución de las funciones de Green, tales como la función causal

$$i G(1, 1') = \langle \hat{T} \hat{\psi}_{\mathcal{H}}(1) \hat{\psi}_{\mathcal{H}}^{\dagger}(1') \rangle, \quad (\text{A.6})$$

donde  $1 \equiv (\vec{x}_1, t_1)$ ,  $1' \equiv (\vec{x}_{1'}, t_{1'})$ ,  $\hat{\psi}_{\mathcal{H}}(1)$  y  $\hat{\psi}_{\mathcal{H}}^{\dagger}(1')$  son operadores de campo en la representación de Heisenberg y  $\hat{T}$  es el operador de ordenación temporal

---

<sup>1</sup> A lo largo de este apéndice usamos  $\hbar = k_B = 1$ .



$$\hat{T} \hat{\psi}_{\mathcal{H}}(1) \hat{\psi}_{\mathcal{H}}^{\dagger}(1') \equiv \begin{cases} \hat{\psi}_{\mathcal{H}}(1) \hat{\psi}_{\mathcal{H}}^{\dagger}(1') & \text{si } t_1 > t_1', \\ \mp \hat{\psi}_{\mathcal{H}}^{\dagger}(1') \hat{\psi}_{\mathcal{H}}(1) & \text{si } t_1 \leq t_1', \end{cases} \quad (\text{A.7})$$

donde el signo  $-$  es para fermiones y el  $+$  para bosones. De ahora en adelante sólo trataremos el caso de fermiones en este apéndice. En principio, del conocimiento de las funciones de Green de una partícula como (A6) pueden ser obtenidas todas las propiedades "single particle" del sistema.

Como mencionamos en la introducción, el formalismo de Keldysh nos permite determinar estas funciones de Green utilizando una técnica perturbativa. Dicha técnica es formalmente equivalente a las expansiones de Feynman [8] y Matsubara [10], y al igual que ellas está basada en el teorema de Wick [11]. Este teorema nos dice como se puede descomponer una función de correlación a muchos cuerpos en una suma de productos de correlaciones a un cuerpo. La prueba más general del teorema de Wick se debe a Danielewicz [12]. Danielewicz demostró que el teorema de Wick se verifica si y sólo si los operadores a ser promediados son no interactuantes y la matriz densidad es una matriz densidad "single particle". Por operadores no interactuantes se entienden operadores en la representación de interacción con respecto a un hamiltoniano libre (de partículas libres). Así pues, si queremos hacer uso del teorema de Wick a la hora de realizar la expansión de las funciones de Green nos encontramos con dos problemas. En primer lugar, la matriz densidad inicial  $\hat{\rho}(t_0)$  dada por la ecuación (A.2) es una matriz densidad many-body. En segundo lugar, el hamiltoniano  $\hat{\mathcal{H}}(t)$  contiene en general contribuciones many-body, y por lo tanto, lo mismo ocurrirá con el correspondiente operador de evolución temporal. Los siguientes párrafos están dedicados a la resolución de ambos problemas.

Vamos con el segundo de los problemas que constituye el eje central de este formalismo. Nuestro problema consiste en estudiar la evolución temporal de la función de Green (A.6). Para ello, si queremos hacer uso del teorema de Wick, debemos expresarla en términos de operadores en la representación de interacción con respecto al hamiltoniano libre  $\hat{H}_0$ . La relación entre un operador  $\hat{A}_{\mathcal{H}}$  en la representación de Heisenberg y el correspondiente  $\hat{A}_{H_0}$  en la representación de interacción viene dada por

$$\hat{A}_{\mathcal{H}}(t) = \hat{S}(t_0, t) \hat{A}_{H_0}(t) \hat{S}(t, t_0), \quad (\text{A.8})$$

donde  $\hat{S}$  es el operador de evolución temporal en la representación de interacción

$$\hat{S}(t, t_0) = e^{i\hat{H}_0 t} e^{-i\hat{\mathcal{H}}(t-t_0)} e^{-i\hat{H}_0 t_0}. \quad (\text{A.9})$$

Dicho operador de evolución satisface la siguiente ecuación diferencial

$$i \frac{\partial}{\partial t} \hat{S}(t, t_0) = \hat{V}_{H_0}(t) \hat{S}(t, t_0), \quad (\text{A.10})$$

donde  $\hat{V}_{H_0}(t)$  representa la interacción expresada en la representación de interacción. La interacción aquí,  $\hat{V}(t) = \hat{H}^i + \hat{V}'(t)$ , incluye la interacción entre las partículas y el potencial dependiente del tiempo.

Esta ecuación diferencial admite la solución formal

$$\hat{S}(t, t_0) = \hat{T} \exp \left( -i \int_{t_0}^t dt' \hat{V}_{H_0}(t') \right), \quad (\text{A.11})$$

donde  $\hat{T}$  es el operador de ordenación temporal. Con este resultado es fácil ver que podemos expresar la relación (A.8) como

$$\hat{A}_{\mathcal{H}}(t) = \left[ \tilde{T} \exp \left( i \int_{t_0}^t dt' \hat{V}_{H_0}(t') \right) \right] \hat{A}_{H_0}(t) \left[ \hat{T} \exp \left( -i \int_{t_0}^t dt' \hat{V}_{H_0}(t') \right) \right], \quad (\text{A.12})$$

donde  $\tilde{T}$  es el operador anticronológico <sup>2</sup>

$$\tilde{T} \hat{A}(t_1) \hat{B}(t_2) \equiv \begin{cases} \hat{A}(t_1) \hat{B}(t_2) & \text{si } t_1 < t_2 \\ -\hat{B}(t_2) \hat{A}(t_1) & \text{si } t_1 \geq t_2. \end{cases} \quad (\text{A.13})$$

Se puede compactar la expresión (A.12) de forma adecuada haciendo uso del llamado **contorno de Keldysh** que se muestra en la figura A.1 [13]. Este contorno comienza en  $t_0 = t_0^+$  en la rama superior (rama +), se extiende hasta  $t$  y continua por la rama inferior (rama -) de vuelta hasta  $t_0 = t_0^-$ . El contorno se recorre en el sentido indicado en la figura, de modo que en la rama - los tiempos están ordenados en orden cronológico inverso y son siempre posteriores a los de la rama +. En la figura se separan ambas ramas ligeramente del eje real de tiempos tan sólo para poder ver en qué sentido están ordenados los tiempos, pero ambas ramas están sobre el eje real.

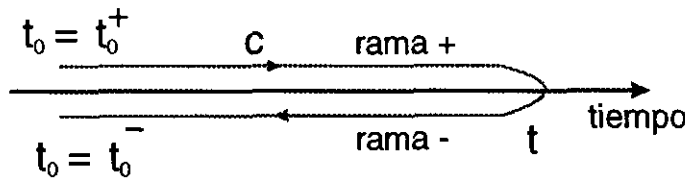


Figura A.1:  $c \equiv$  Contorno de Keldysh

Con este contorno  $c$ , la expresión (A.12) se reduce a

<sup>2</sup>Recordemos que sólo vamos a considerar el caso de fermiones.

$$\hat{A}_{\mathcal{H}}(t) = \left\{ \hat{T}_c \exp \left( -i \int_c dt' \hat{V}_{H_0}(t') \right) \right\} \hat{A}_{H_0}(t), \quad (\text{A.14})$$

donde  $\hat{T}_c$  es el operador de ordenación temporal que ordena los tiempos a lo largo del contorno Keldysh y la integral se extiende a dicho contorno. Definiendo el operador de evolución temporal sobre el contorno Keldysh como

$$\hat{S}_c(t_2, t_1) = \hat{T}_c \exp \left( -i \int_{t_1}^{t_2} dt' \hat{V}_{H_0}(t') \right), \quad (\text{A.15})$$

donde  $t_1, t_2 \in c$ , tenemos finalmente que

$$\hat{A}_{\mathcal{H}}(t) = \hat{T}_c \hat{S}_c(t_0^-, t_0^+) \hat{A}_{H_0}(t). \quad (\text{A.16})$$

Utilizando este resultado es fácil convencerse de que la función de Green (A.6) se puede expresar ahora en términos de operadores no interactuantes de la forma siguiente

$$i G(1, 1') = \langle \hat{T}_c \hat{S}_c(t_0^-, t_0^+) \hat{\psi}_{H_0}(1) \hat{\psi}_{H_0}^\dagger(1') \rangle, \quad (\text{A.17})$$

con lo que resolvemos nuestro primer problema.

Todavía nos queda por resolver el otro problema. A saber, los promedios del tipo de (A.17) aún se realizan con una matriz densidad many-body. Así pues, si queremos utilizar el teorema de Wick debemos desarrollar la matriz densidad en términos de una matriz densidad libre (no interactuante). La solución de este problema fue dada por Matsubara en su famoso trabajo a temperatura finita [10]. A continuación expondremos dicha solución.

Analicemos la exponencial que aparece en la matriz densidad (A.2). Podemos escribirla como

$$e^{-\beta \hat{H}} = e^{-\beta \hat{H}_0} e^{\beta \hat{H}_0} e^{-\beta \hat{H}}. \quad (\text{A.18})$$

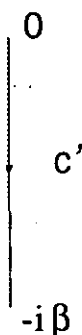
Por otra parte, podemos extender trivialmente la expresión (A.9) del operador de evolución temporal al caso de un tiempo complejo, de modo que

$$\hat{S}_{c'}(-i\beta, 0) = e^{\beta \hat{H}_0} e^{-\beta \hat{H}}, \quad (\text{A.19})$$

donde  $c'$  indica que el tiempo corre a lo largo del eje imaginario puro tal y como muestra la figura A.2.

De acuerdo con la expresión (A.11)  $\hat{S}_{c'}(-i\beta, 0)$  se puede expresar como

$$\hat{S}_{c'}(-i\beta, 0) = \hat{T}_{c'} \exp \left( -i \int_0^{-i\beta} dt' \hat{H}_{H_0}^i(t') \right), \quad (\text{A.20})$$

Figura A.2:  $c' \equiv$  Contorno de Matsubara.

donde  $\hat{H}_{H_0}^i$  es la interacción entre las partículas en la representación de interacción, y  $\hat{T}_{c'}$  ordena a lo largo del contorno Matsubara  $c' = [0, -i\beta]$

$$\hat{T}_{c'} \hat{A}(t_1) \hat{B}(t_2) = \begin{cases} \hat{A}(t_1) \hat{B}(t_2) & \text{si } t_1 > t_2 \text{ en } c' \\ -\hat{B}(t_2) \hat{A}(t_1) & \text{si } t_1 \leq t_2 \text{ en } c' \end{cases} \quad (\text{A.21})$$

Sustituyendo en (A.18) nos queda

$$e^{-\beta \hat{H}} = e^{-\beta \hat{H}_0} \hat{S}_{c'}(-i\beta, 0). \quad (\text{A.22})$$

Por su parte, la función de partición se puede escribir como

$$Z = \text{Tr} [e^{-\beta \hat{H}}] = \text{Tr} [e^{-\beta \hat{H}_0} \hat{S}_{c'}(-i\beta, 0)]. \quad (\text{A.23})$$

Así finalmente, podemos escribir la matriz densidad como sigue

$$\hat{\rho} = \frac{e^{-\beta \hat{H}_0} \hat{S}_{c'}(-i\beta, 0)}{\text{Tr} [e^{-\beta \hat{H}_0} \hat{S}_{c'}(-i\beta, 0)]} = \frac{Z_0}{Z} \hat{\rho}_0 \hat{S}_{c'}(-i\beta, 0), \quad (\text{A.24})$$

donde  $\hat{\rho}_0$  es la matriz densidad libre (single-particle)

$$\hat{\rho}_0 = \frac{e^{-\beta \hat{H}_0}}{Z_0} ; \quad Z_0 = \text{Tr} [e^{-\beta \hat{H}_0}]. \quad (\text{A.25})$$

Con lo cual hemos resuelto el segundo problema, es decir, hemos expandido  $\hat{\rho}$  en términos de una matriz densidad libre  $\hat{\rho}_0$  y ahora podemos hacer uso del teorema de Wick.

Juntando el resultado (A.24) con (A.17) podemos escribir la función de Green como

$$i G(1, 1') = \frac{Z_0}{Z} \langle \hat{S}_{c'}(-i\beta, 0) \hat{S}_c(t_0^-, t_0^+) \hat{\psi}_{H_0}(1) \hat{\psi}_{H_0}^\dagger(1') \rangle_0, \quad (\text{A.26})$$

donde  $\langle \rangle_0$  indica promedios sobre  $\hat{\rho}_0$ .

La semejanza entre las expansiones de la matriz densidad inicial y la del operador de evolución temporal, nos sugiere que ambas se pueden compactar en una sola. Siguiendo a M. Wagner [14], podemos unir los dos contornos  $c'$  y  $c$  en uno sólo  $c^* \equiv c'c$  como indica la figura A.3 [15]. Además, introducimos un operador de evolución temporal a lo largo de  $c^*$  tal que  $\hat{T}_{c^*} \equiv \hat{T}_{c'}\hat{T}_c$ . Por tanto, un punto en  $c$  siempre es anterior a un punto en  $c'$ .

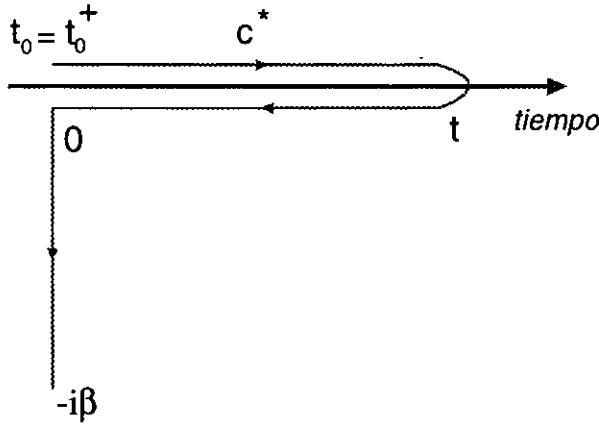


Figura A.3: Contorno generalizado  $c^*$ .

Por otra parte, podemos definir una representación de interacción con respecto a  $\hat{H}_0$  a lo largo del contorno y extender el operador de evolución temporal al contorno  $c^*$  de la siguiente forma:

$$\hat{S}_{c^*} \equiv \hat{S}_{c^*}(-i\beta, t_0^+) \equiv \hat{S}_{c'}(-i\beta, 0) \hat{S}_c(t_0^-, t_0^+) = \hat{T}_{c^*} \exp \left( -i \int_{c^*} dt' K_{H_0}(t') \right), \quad (\text{A.27})$$

donde  $K_{H_0}$  es la perturbación en la representación de interacción

$$K_{H_0}(t') \equiv \begin{cases} \hat{V}(t') & t' \text{ en } c \\ \hat{H}^i(t') & t' \text{ en } c'. \end{cases} \quad (\text{A.28})$$

Con estas definiciones podemos escribir (A.26) como

$$i G(1, 1') = \frac{Z_0}{Z} \langle \hat{T}_c \cdot \hat{S}_c \cdot \hat{\psi}_{H_0}(1) \hat{\psi}_{H_0}^\dagger(1') \rangle_0. \quad (\text{A.29})$$

Lo importante de la expresión anterior es que cumple todos los requisitos para que se pueda aplicar el teorema de Wick a cada uno de los términos en la expansión de  $\hat{S}_c$ . Primero, los promedios se realizan con una matriz densidad libre (one electron)  $\hat{\rho}_0$  y segundo, todos los operadores están expresados en la representación de interacción con respecto al hamiltoniano libre  $\hat{H}_0$ .

Recapitulemos lo obtenido hasta ahora. En principio, con la teoría desarrollada hasta este punto podemos describir la evolución temporal de un sistema inicialmente en equilibrio termodinámico, incluidos los posibles efectos transitorios debidos a las correlaciones iniciales. Sin embargo, el formalismo de Keldysh, tal y como se concibió originalmente y como se utiliza en esta tesis, no tiene en cuenta las posibles correlaciones iniciales. Esto se consigue haciendo tender  $t_0 \rightarrow -\infty$ . De este modo, si suponemos que las funciones de Green decaen rápidamente como función de la diferencia de tiempos, podemos despreciar la contribución que proviene de  $c'$ . La discusión detallada sobre este punto se puede encontrar en un excelente trabajo de Mathias Wagner (Ref. [14]). En este trabajo Wagner desarrolla un formalismo general que permite tomar en consideración explícitamente las correlaciones iniciales y muestra como aparecen correcciones a la teoría de Keldysh asociadas a dichas correlaciones. De este modo, el estudio de efectos transitorios queda fuera del alcance del formalismo de Keldysh. Sin embargo, nos permite estudiar los sistemas fuera del equilibrio en los cuales después de un cierto tiempo se alcanza una situación "estacionaria", que son la amplia mayoría <sup>3</sup>.

De este modo, si dejamos a un lado las correlaciones iniciales, el contorno  $c^*$  se reduce al contorno de Keldysh  $c$ , que ahora comienza en  $-\infty$  (ver Fig. A.4).

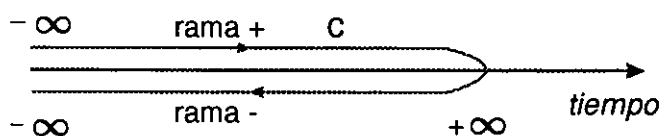


Figura A.4: El contorno de Keldysh.

Además en el formalismo de Keldysh se supone que la interacción entre las partículas,  $\hat{H}^i$ , se puede conectar adiabáticamente, de modo que en  $t \rightarrow -\infty$  la interacción se anula y podemos utilizar de partida la matriz densidad  $\hat{\rho}_0$ . Centrándonos

<sup>3</sup>Los problemas de transporte que se estudian en esta tesis son de este tipo.

estrictamente en el formalismo de Keldysh, si tenemos en cuenta las dos simplificaciones mencionadas, la función de Green (A.29) se reduce ahora a

$$i G(1, 1') = \langle \hat{T}_c \hat{S}_c \hat{\psi}_{H_0}(1) \hat{\psi}_{H_0}^\dagger(1') \rangle_0, \quad (\text{A.30})$$

donde  $c$  indica el contorno Keldysh de la figura A.4 y  $\hat{S}_c \equiv \hat{S}_c(-\infty, -\infty)$ . Al igual que antes la función de Green (A.30) está expresada de forma adecuada para utilizar el teorema de Wick en la expansión de  $\hat{S}_c$  dada por la ecuación (A.15). Sin embargo, es fácil darse cuenta de que en esta expansión nos aparecerán otras funciones diferentes. De este modo, no conseguimos una ecuación cerrada para la función de Green que estamos analizando. La razón es muy sencilla, mientras los argumentos temporales de la función de Green  $t_1$  y  $t_{1'}$  residen en la rama  $+$  del contorno,  $\hat{S}_c$  posee argumentos temporales en ambas ramas dando lugar a funciones con las cuatro posibilidades de apareamiento de los argumentos en  $c$ . Una forma elegante de resolver este problema consiste en estudiar una función que incluya todas las posibles funciones que aparecen en la expansión. Esta función se conoce con el nombre de *función de Green ordenada en el contorno  $c$*  y se define como

$$i G_c(1, 1') \equiv \langle \hat{T}_c \hat{\psi}_H(1) \hat{\psi}_H^\dagger(1') \rangle = \begin{cases} \langle \hat{\psi}_H(1) \hat{\psi}_H^\dagger(1') \rangle & \text{si } t_1 > t_{1'} \text{ en } c \\ -\langle \hat{\psi}_H^\dagger(1') \hat{\psi}_H(1) \rangle & \text{si } t_1 \leq t_{1'} \text{ en } c \end{cases}, \quad (\text{A.31})$$

donde  $t_1$  y  $t_{1'}$  residen en todo el contorno  $c$  y los operadores están expresados en la representación de Heisenberg. Esta función cubre todos los posibles apareamientos de los operadores  $\hat{\psi}_H(1)$  y  $\hat{\psi}_H^\dagger(1')$  definidos en  $c$ . Así por ejemplo, si  $t_1$  y  $t_{1'}$  residen en la rama  $+$ ,  $G_c(1, 1')$  se reduce a la función de Green (A.6).

Usando la ecuación (A.30) tenemos para  $G_c$

$$i G_c(1, 1') = \langle \hat{T}_c \hat{S}_c \hat{\psi}_{H_0}(1) \hat{\psi}_{H_0}^\dagger(1') \rangle_0. \quad (\text{A.32})$$

Es evidente que ahora la expansión de  $\hat{S}_c$  nos lleva a una ecuación cerrada para  $G_c$ . Al expandir, gracias al teorema de Wick, cada término se podrá expresar como una suma de productos de funciones de Green de una partícula del sistema no perturbado. Los términos resultantes a cada orden pueden ser descritos diagramáticamente. Es fácil demostrar, (ver referencia [1] para detalles), que la estructura diagramática es idéntica a la del caso de equilibrio. Igualmente tenemos en este caso diagramas conexos y desconexos, diagramas topológicamente distintos, etc. La única diferencia con la teoría de equilibrio es la aparición de las integraciones a lo largo del contorno  $c$  en lugar de integraciones sobre el inverso de la temperatura para el caso de temperatura finita, o sobre el eje real para el caso de temperatura cero.

Como en el caso de equilibrio el desarrollo del operador de evolución temporal  $\hat{S}_c$  da lugar a una serie geométrica infinita, donde surge igualmente el concepto de autoenergía y la función de Green  $G_c$  obedece una ecuación de Dyson

$$G_c(1, 1') = g_c(1, 1') + \int_c dt_2 d\vec{x}_2 dt_3 d\vec{x}_3 g_c(1, 2) \Sigma(2, 3) G_c(3, 1'), \quad (\text{A.33})$$

donde  $g_c$  es la función de Green sin perturbar y la autoenergía  $\Sigma$  está definida, como siempre, como la suma de todos los diagramas topológicamente distintos.

Esta es la ecuación cerrada para  $G_c$  que nos permite obtenerla, una vez que hemos calculado la autoenergía. Sin embargo, las funciones de Green que nos interesan no tienen la forma de  $G_c$ , sino que poseen sus argumentos temporales definidos en alguna rama concreta del contorno. Así pues, por motivos prácticos es más conveniente usar una representación matricial de esta función ordenada en el contorno. Este es el objetivo de la siguiente sección.

## A.2 Representación Matricial

Como dijimos anteriormente, es conveniente expresar el desarrollo perturbativo en términos de funciones de Green definidas en el eje real de tiempos. Para hacerlo utilizaremos una representación matricial de la función de Green ordenada en el contorno  $c$ . Esta función tiene dos argumentos temporales  $t_1$  y  $t_1'$  que se pueden situar en las dos ramas del contorno de Keldysh. En total hay cuatro posibilidades para distribuirse sobre las dos ramas. Estas cuatro posibilidades se pueden agrupar en una matriz  $(2 \times 2)$

$$\hat{G}(1, 1') = \begin{pmatrix} G^{+,+}(1, 1') & G^{+,-}(1, 1') \\ G^{-,+}(1, 1') & G^{-,-}(1, 1') \end{pmatrix}, \quad (\text{A.34})$$

donde el sombrero de  $\hat{G}(1, 1')$  indica que es una matriz  $(2 \times 2)$  en el llamado *espacio de Keldysh*. Los superíndices de los elementos de matriz denotan la posición de los argumentos temporales en el contorno. Así el superíndice  $\pm$  de la izquierda nos dice que el argumento  $t_1$  se sitúa en la rama  $\pm$ . El superíndice de la derecha nos dice lo mismo para el argumento  $t_1'$ . Los elementos de esta matriz se determinan de acuerdo al efecto que tiene  $\hat{T}_c$  en el producto  $\hat{\psi}(1)\hat{\psi}^\dagger(1')$  para cada configuración de  $t_1, t_1'$  en el contorno  $c$ . De este modo,<sup>4</sup>

$$i G^{+,+}(1, 1') = \langle \hat{T} \hat{\psi}(1)\hat{\psi}^\dagger(1') \rangle = \begin{cases} \langle \hat{\psi}(1)\hat{\psi}^\dagger(1') \rangle = i G^{-,+}(1, 1') & \text{si } t_1 > t_1' \\ -\langle \hat{\psi}^\dagger(1')\hat{\psi}(1) \rangle = i G^{+,-}(1, 1') & \text{si } t_1 \leq t_1' \end{cases} \quad (\text{A.35})$$

<sup>4</sup>Omitimos el subíndice  $\mathcal{H}$  en los operadores de campo para aligerar la notación.



$$i G^{-,-}(1, 1') = \langle \tilde{T} \hat{\psi}(1) \hat{\psi}^\dagger(1') \rangle = \begin{cases} \langle \hat{\psi}(1) \hat{\psi}^\dagger(1') \rangle = i G^{-,+}(1, 1') & \text{si } t_1 < t_{1'} \\ -\langle \hat{\psi}^\dagger(1') \hat{\psi}(1) \rangle = i G^{+,-}(1, 1') & \text{si } t_1 \geq t_{1'} \end{cases} \quad (\text{A.36})$$

$$i G^{+,-}(1, 1') = -\langle \hat{\psi}^\dagger(1') \hat{\psi}(1) \rangle \quad (\text{A.37})$$

$$i G^{-,+}(1, 1') = \langle \hat{\psi}(1) \hat{\psi}^\dagger(1') \rangle. \quad (\text{A.38})$$

La función  $G^{+,+}(1, 1')$  es simplemente la función de Green causal (A.6). Por su parte,  $G^{-,-}(1, 1')$  es la función de Green anticausal. Por último, los elementos no diagonales tienen fijo el orden de sus argumentos temporales ya que residen en ramas diferentes. Estas dos funciones son básicamente funciones de distribución que en este formalismo se incorporan a la expansión perturbativa.

Del mismo modo la autoenergía admite una representación matricial similar

$$\hat{\Sigma}(1, 1') = \begin{pmatrix} \Sigma^{+,+}(1, 1') & \Sigma^{+,-}(1, 1') \\ \Sigma^{-,+}(1, 1') & \Sigma^{-,-}(1, 1') \end{pmatrix}, \quad (\text{A.39})$$

donde los elementos de matriz obedecen las relaciones

$$\Sigma^{+,+}(1, 1') = \begin{cases} -\Sigma^{-,+}(1, 1') & t_1 > t_{1'} \\ -\Sigma^{+,-}(1, 1') & t_1 \leq t_{1'} \end{cases} \quad (\text{A.40})$$

$$\Sigma^{-,-}(1, 1') = \begin{cases} -\Sigma^{-,+}(1, 1') & t_1 < t_{1'} \\ -\Sigma^{+,-}(1, 1') & t_1 \geq t_{1'}. \end{cases} \quad (\text{A.41})$$

Es fácil darse cuenta de que con esta representación matricial, la ecuación de Dyson (A.33) admite una representación matricial en el espacio de Keldysh dada por

$$\hat{G}(1, 1') = \hat{g}(1, 1') + \int dt_2 d\vec{x}_2 \int dt_3 d\vec{x}_3 \hat{g}(1, 2) \hat{\Sigma}(2, 3) \hat{G}(3, 1'), \quad (\text{A.42})$$

donde ahora las integraciones temporales son a lo largo del eje real. Así pues, llegamos finalmente hasta una ecuación de Dyson matricial  $(2 \times 2)$ . Como vemos el formalismo de Keldysh es formalmente idéntico al de equilibrio, salvo porque ahora cada función de Green pasa a ser una matriz  $(2 \times 2)$  en el espacio Keldysh. De este modo, el único precio que debemos pagar por analizar un sistema fuera del equilibrio es el de manejar un mayor número de funciones de Green. Como se puede apreciar en la expresión (A.42) la ecuación para la función de Green causal se acopla con las ecuaciones para las funciones  $\hat{G}^{+,-}$  y  $\hat{G}^{-,+}$ , lo cual es totalmente natural en

un problema de no equilibrio, ya que debemos tener una ecuación que describa la distribución de las partículas en el sistema.

Es de destacar la elegancia de este formalismo resumido en la ecuación de Dyson (A.42). Tiene una gran similitud con los formalismos de funciones de Green desarrollados para el estudio de transiciones de fase [16]. En general, cuando uno analiza una rotura de simetría, las funciones de Green de la fase "normal" se acoplan a unas nuevas funciones de Green "anómalas" que sólo son distintas de cero en la nueva fase. De este modo se da lugar a un formalismo matricial ( $2 \times 2$ ) que por lo demás, es idéntico al del caso normal. Ejemplos típicos son los casos de la transición superconductora, transición ferromagnética, transición sólido-gas, etc. En el caso del formalismo de Keldysh ocurre lo mismo, lo cual no es de extrañar ya que en dicho formalismo se analiza otra rotura de simetría, en este caso la rotura de la simetría temporal. Aquí las funciones de Green "anómalas" son básicamente las funciones de distribución fuera del equilibrio.

La estructura matricial aún se puede simplificar más. De las ecuaciones (A.35-41) podemos ver que no todos los elementos en el espacio Keldysh son independientes. En concreto, existen las relaciones

$$G^{+,+} + G^{-,-} = G^{+,-} + G^{-,+} \quad (\text{A.43})$$

$$\Sigma^{+,+} + \Sigma^{-,-} = -(\Sigma^{+,-} + \Sigma^{-,+}). \quad (\text{A.44})$$

Podemos eliminar esta redundancia mediante una transformación canónica [1] generada por

$$\hat{L} = \frac{1 - i\hat{\sigma}_y}{\sqrt{2}}; \quad \hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.45})$$

Designamos como  $\check{G}$  a la nueva matriz ( $2 \times 2$ ) generada por  $\hat{L}$ , de modo que

$$\check{G} = \hat{L} \hat{G} \hat{L}^\dagger = \begin{pmatrix} 0 & G^a \\ G^r & G^K \end{pmatrix}, \quad (\text{A.46})$$

donde  $G^a$  es la función de Green avanzada

$$\begin{aligned} G^a(1, 1') &= G^{+,+}(1, 1') - G^{-,+}(1, 1') = G^{+,-}(1, 1') - G^{-,-}(1, 1') \\ &= i\Theta(t_{1'} - t_1) \langle [\hat{\psi}(1), \hat{\psi}^\dagger(1')]_+ \rangle, \end{aligned} \quad (\text{A.47})$$

donde  $[\ , \ ]_+$  representa el anticonmutador y  $\Theta$  es la función escalón que en este caso selecciona los tiempos  $t_{1'} > t_1$ . Por su parte,  $G^r$  es la función retardada

$$G^r(1, 1') = G^{+,+}(1, 1') - G^{+,-}(1, 1') = G^{-,+}(1, 1') - G^{-,-}(1, 1') \\ = -i\Theta(t_1 - t_1') \langle [\hat{\psi}(1), \hat{\psi}^\dagger(1')]_+ \rangle. \quad (\text{A.48})$$

Finalmente,  $G^K$  es la función de Keldysh

$$G^K(1, 1') = G^{+,+}(1, 1') + G^{+,-}(1, 1') = G^{+,-}(1, 1') + G^{-,+}(1, 1') \\ = -i\langle [\hat{\psi}(1), \hat{\psi}^\dagger(1')]_- \rangle, \quad (\text{A.49})$$

donde  $[\ , \ ]_-$  es el conmutador.

Por su parte, la autoenergía se transforma como sigue

$$\tilde{\Sigma} = \hat{L}^\dagger \hat{\Sigma} \hat{L} = \begin{pmatrix} \Sigma^K & \Sigma^r \\ \Sigma^a & 0 \end{pmatrix}, \quad (\text{A.50})$$

donde tenemos las siguientes relaciones para la autoenergías avanzada, retardada y Keldysh

$$\Sigma^a = \Sigma^{+,+} + \Sigma^{-,+} = -(\Sigma^{-,-} + \Sigma^{+,-}) \quad (\text{A.51})$$

$$\Sigma^r = \Sigma^{+,+} + \Sigma^{+,-} = -(\Sigma^{-,-} + \Sigma^{-,+}) \quad (\text{A.52})$$

$$\Sigma^K = \Sigma^{+,+} + \Sigma^{-,-} = -(\Sigma^{+,-} + \Sigma^{-,+}) \quad (\text{A.53})$$

$$\Sigma^{+,-} - \Sigma^{-,+} = \Sigma^r - \Sigma^a. \quad (\text{A.54})$$

De la nueva ecuación de Dyson matricial se desprenden las siguientes relaciones. En primer lugar, las funciones de Green avanzada y retardada satisfacen una ecuación de Dyson por separado

$$G^a = g^a + g^a \Sigma^a G^a \quad (\text{A.55})$$

$$G^r = g^r + g^r \Sigma^r G^r, \quad (\text{A.56})$$

donde se sobreentiende que hay integraciones sobre los argumentos intermedios <sup>5</sup>. Por su parte, la función de Keldysh satisface la ecuación siguiente

$$G^K = g^K + g^K \Sigma^a G^a + g^r \Sigma^r G^K + g^r \Sigma^K G^a. \quad (\text{A.57})$$

<sup>5</sup>Haremos lo mismo para el resto de ecuaciones de esta sección para simplificar la notación.

Es fácil convencerse de que la solución de esta ecuación para  $G^K$  es

$$G^K = (1 + G^r \Sigma^r) g^K (1 + \Sigma^a G^a) + G^r \Sigma^K G^a. \quad (\text{A.58})$$

Ahora queda claro que el número de ecuaciones independientes es en realidad dos, ya que  $G^r$  y  $G^a$  son hermiticas conjugadas. El contenido físico de las funciones  $G^{r,a}$  y  $G^K$  es diferente. Mientras  $G^{r,a}$  básicamente nos dan información acerca de los estados del sistema,  $G^K$  nos informa sobre la ocupación de dichos estados.

Habitualmente nosotros trabajamos con la función  $G^{+,-}$  más que con la función de Keldysh  $G^K$ . Así pues, para acabar esta sección vamos a ver cómo se puede expresar la función  $G^{+,-}$  en términos de la avanzada y retardada. Volviendo al espacio Keldysh original

$$\hat{G} = \hat{g} + \hat{L}^\dagger \hat{g} \hat{\Sigma} \hat{G} \hat{L}. \quad (\text{A.59})$$

Tomando el elemento  $(+, -)$  y haciendo uso de las relaciones (A.47-54) tenemos que

$$G^{+,-} = g^{+,-} + g^{+,-} \Sigma^a G^a + g^r \Sigma^r G^{+,-} - g^r \Sigma^{+,-} G^a, \quad (\text{A.60})$$

cuya solución, igual que en el caso de (A.57), será

$$G^{+,-} = (1 + G^r \Sigma^r) g^{+,-} (1 + \Sigma^a G^a) - G^r \Sigma^{+,-} G^a. \quad (\text{A.61})$$

Del mismo modo se obtiene para  $G^{-,+}$  la siguiente ecuación

$$G^{-,+} = (1 + G^r \Sigma^r) g^{-,+} (1 + \Sigma^a G^a) - G^r \Sigma^{-,+} G^a. \quad (\text{A.62})$$

La ecuación (A.61) para  $G^{+,-}$  junto con las ecuaciones de Dyson (A.55-56) para las funciones avanzada y retardada constituyen el sistema de ecuaciones acopladas que deberemos resolver en cada problema concreto.

### A.3 Diagramas de Feynman

Para finalizar vamos a estudiar brevemente como se construyen los diagramas en el formalismo de Keldysh, señalando cuales son las diferencias fundamentales con el caso de equilibrio. Consideraremos un ejemplo sencillo de un sistema de electrones libres sometidos a un potencial externo  $V(\vec{x}, t)$  que constituye la perturbación

$$\hat{V}(\vec{x}, t) = \int d\vec{x} \hat{\psi}^\dagger(\vec{x}, t) V(\vec{x}, t) \hat{\psi}(\vec{x}, t). \quad (\text{A.63})$$

Como dijimos en la sección A.1, la teoría diagramática para la función de Green ordenada en el contorno  $c$  es idéntica a la de una función de Green ordinaria, excepto por las integraciones a lo largo del contorno de Keldysh. El primer orden en el

desarrollo perturbativo de la función de Green  $G_c$  se obtiene de la expresión (A.32) sustituyendo el primer orden de la expansión de  $\hat{S}_c$  y aplicando el teorema de Wick. Este primer orden  $G_c^{(1)}$  será igual a

$$G_c^{(1)}(1, 1') = \int d\vec{x}_2 \int_c dt_2 g_c(1, 2) V(2) g_c(2, 1'). \quad (A.64)$$

Nos interesa la estructura diagramática de cada una de las componentes de  $\hat{G}$  en el espacio Keldysh. Para obtenerlas descomponemos la integración sobre el contorno en dos integraciones sobre el eje real de tiempos

$$\int_c dt_2 = \int_{-\infty}^{\infty} dt_2 - \int_{-\infty}^{\infty} dt_2. \quad (A.65)$$

Separando en (A.64)  $G_c$  en sus componentes en el espacio Keldysh

$$G_{ij}^{(1)}(1, 1') = \int d\vec{x}_2 \int_{-\infty}^{\infty} dt_2 g_{ik}(1, 2) V_{kk'}(2) g_{k'j}(2, 1'), \quad (A.66)$$

donde  $i, j = +, -$ , se suma sobre índices repetidos y

$$V_{ij}(2) = V(2)(\hat{\sigma}_z)_{ij} ; \quad \hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (A.67)$$

Para simplificar la notación, como ya hicimos anteriormente, supondremos implícitas las integraciones sobre argumentos intermedios. De este modo, podemos escribir (A.66) como

$$\hat{G}^{(1)} = \hat{g} \hat{V} \hat{g}. \quad (A.68)$$

La única diferencia con el caso de la correspondiente función de Green de equilibrio es la aparición de  $\hat{\sigma}_z$  en la perturbación. Al igual que en el caso de equilibrio la estructura diagramática completa es la que se muestra en la figura A.5. Es decir, la función de Green matricial se puede escribir como

$$\hat{G} = \hat{g} + \hat{g} \hat{V} \hat{G}, \quad (A.69)$$

de donde obtenemos que la autoenergía es simplemente

$$\hat{\Sigma} = \hat{V} = V \hat{\sigma}_z, \quad (A.70)$$

de modo que  $\Sigma^{+,+} = -\Sigma^{-,-} = V$  y  $\Sigma^{+,-} = \Sigma^{-,+} = 0$ . Además, teniendo en cuenta (A.51-52) tendremos que  $\Sigma^a = \Sigma^r = V$ .

Siempre que la perturbación sea one-electron las autoenergías  $\Sigma^{+,-}$  y  $\Sigma^{-,+}$  serán iguales a cero. Estas autoenergías están asociadas a procesos inelásticos y, por tanto, sólo serán distintas de cero cuando tengamos una interacción many-body del tipo

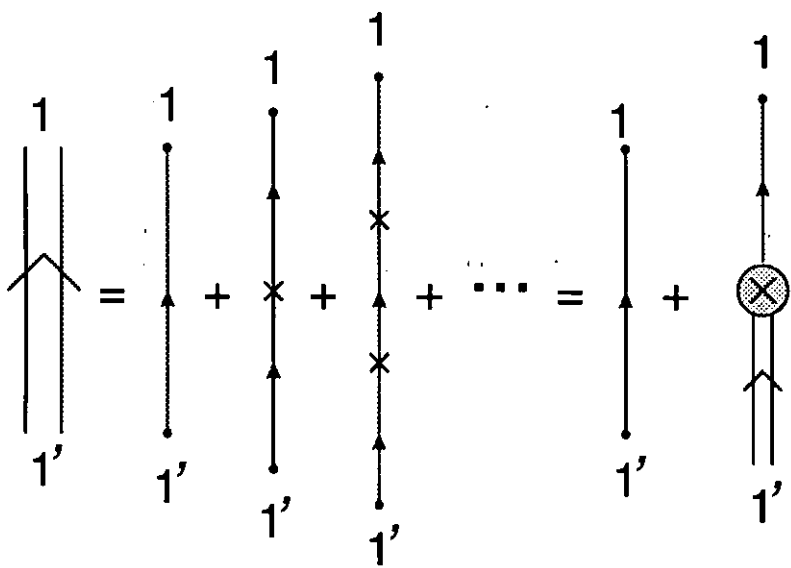


Figura A.5: Estructura diagramática de la función de Green correspondiente al caso en que la perturbación es el potencial externo (A.63).

electrón-electrón, electrón-fonón, etc. Por último, diremos que en el caso de una interacción a dos cuerpos, como por ejemplo la interacción electrón-electrón, los diagramas se construyen muy fácilmente siguiendo las mismas prescripciones que hemos mostrado en este ejemplo.

# Bibliografía

- [1] L.V. Keldysh, Zh. Eksp. Teor. Fiz. **47**, 1515 (1964) [ Sov. Phys. JETP **20**, 1018 (1965)].
- [2] D.F. Du Bois, *Nonequilibrium Quantum Statistical Mechanics of Plasma and Radiation*, in Lectures in Theoretical Physics Vol. IX C, edited by W.E. Brittin and A.D. Barut (Gordon and Breach, New York, 1967), p. 469.
- [3] D.C. Langreth, in *Linear and Nonlinear Electron Transport in Solids*, edited by J.T. Devreese and V.E. van Doren, Vol. 17 of *Nato Advanced Study Institutes, Series B: Physics* (Plenum, New York, 1976).
- [4] J. Rammer and H. Smith, Rev. Mod. Phys. **58**, 323 (1986).
- [5] A.A. Abrikosov, L.P. Gorkov and I.E. Dzyaloshinski, *Methods of Quantum Field Theory in Statistical Physics*, Doover Publications, New York (1963).
- [6] A.L. Fetter and J.D. Walecka, *Quantum Theory of Many-Particle Systems*, McGraw-Hill (1971).
- [7] G.D. Mahan, *Many-Particle Physics*, Plenum Press (1990).
- [8] R.P. Feynman, Phys. Rev. **76**, 749 (1949); *ibid.* **76**, 769 (1949).
- [9] C. Caroli, R. Combescot, P. Nozieres, and D. Saint-James, J. Phys. C **4**, 916 (1971). C. Caroli, R. Combescot, D. Lederer, P. Nozieres, and D. Saint-James, J. Phys. C **4**, 2598 (1971). R. Combescot, J. Phys. C **4**, 2611 (1971). C. Caroli, R. Combescot, P. Nozieres, and D. Saint-James, J. Phys. C **5**, 21 (1972).
- [10] T. Matsubara, Prog. Theor. Phys. **14**, 351 (1955).
- [11] G.C. Wick, Phys. Rev. **80**, 268 (1950).
- [12] P. Danielewicz, Ann. Phys. **152**, 239 (1984).

- [13] A pesar de que hoy es conocido como contorno de Keldysh, en realidad, dicho contorno fue introducido por primera vez por J. Schwinger, *J. Math. Phys.* **2**, 407 (1961).
- [14] M. Wagner, *Phys. Rev. B* **44**, 6104 (1991).
- [15] Este contorno fue originalmente introducido por Mills, R. Mills, *Propagators for Many-Particle Systems* (Gordon and Breach, New York, 1969).
- [16] R.D. Mattuck and B. Johansson, *Advances in Physics* **17**, 509 (1968).



## Apéndice B

# Cálculo de la corriente en uniones N-N y N-S

En este apéndice detallamos el cálculo de la corriente en contactos N-N y N-S con voltaje constante usando nuestro formalismo hamiltoniano para el caso de un único canal.

Como dijimos en la sección 2.2, en este caso el problema admite una solución estacionaria, con lo que es conveniente adoptar una formulación independiente del tiempo basada en el hamiltoniano (2.7). Supondremos que el electrodo de la izquierda está en estado normal y el de la derecha puede estar en estado normal o superconductor. Además, tomaremos como origen de energías el potencial químico del electrodo de la derecha ( $\mu_R = 0$ ). Recordemos que la corriente evaluada entre los dos electrodos se puede escribir en términos de las funciones de Green fuera del equilibrio  $\hat{G}^{+-}$ , ver sección 2.2 para su definición, de la siguiente forma <sup>1</sup>

$$I(\tau) = \frac{2e}{\hbar} \left[ \hat{t} \hat{G}_{RL}^{+-}(\tau, \tau) - \hat{t}^* \hat{G}_{LR}^{+-}(\tau, \tau) \right]_{11}, \quad (\text{B.1})$$

donde  $L$  y  $R$  denotan los últimos sitios de cada electrodo, (1,1) indica el correspondiente elemento en la representación Nambu y el hopping  $\hat{t}$  viene dado en dicha representación por la expresión (2.14), siendo independiente del tiempo con el gauge que hemos elegido.

Como explicamos en la sección 2.2, para resolver el modelo seguiremos un esquema perturbativo basado en el formalismo de Keldysh en el que trataremos el término que acopla los dos electrodos en el hamiltoniano (2.7) como la perturbación. De este modo, es fácil ver que las autoenergías del problema tienen la forma  $\hat{\Sigma}_{LL}^{r,a} = \hat{\Sigma}_{RR}^{r,a} = 0$  y  $\hat{\Sigma}_{LR}^{r,a} = (\hat{\Sigma}_{RL}^{r,a})^* = \hat{t}$ .

---

<sup>1</sup>Supondremos que hay simetría de spin y trabajamos sólo en el espacio de electrones.

Con la elección de gauge que hemos tomado, las funciones de Green dependen sólo de la diferencia de argumentos temporales, lo que nos permite escribir la corriente, sin más que tomar la transformada de Fourier, como sigue

$$I = \frac{2e}{h} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \left[ \hat{t} \hat{G}_{RL}^{+-}(\omega) - \hat{G}_{LR}^{+-}(\omega) \hat{t}^{\dagger} \right]_{11}. \quad (\text{B.2})$$

Por su parte, haciendo uso de sus ecuaciones de Dyson (ver apéndice A) podemos expresar las funciones de Green que aparecen en la corriente como

$$\begin{aligned} \hat{G}_{LR}^{+-}(\omega) &= \hat{g}_{LL}^{+-}(\omega) \hat{t} \hat{G}_{RR}^a(\omega) + \hat{g}_{LL}^r(\omega) \hat{t} \hat{G}_{RR}^{+-}(\omega) \\ \hat{G}_{RL}^{+-}(\omega) &= \hat{G}_{RR}^r(\omega) \hat{t}^{\dagger} \hat{g}_{LL}^{+-}(\omega) + \hat{G}_{RR}^{+-}(\omega) \hat{t}^{\dagger} \hat{g}_{LL}^a(\omega), \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

donde como siempre  $\hat{g}$  representa las funciones de Green (retardadas, avanzadas, etc) de los electrodos desacoplados, que vienen dadas por las expresiones (2.16-17). Por su parte,  $\hat{G}^{r,a}$  son las funciones de Green retardadas y avanzadas del sistema perturbado.

Introduciendo estas expresiones en la ecuación (B.2) y teniendo en cuenta la relación general  $\hat{G}^a - \hat{G}^r = \hat{G}^{+-} - \hat{G}^{-+}$ , podemos escribir la corriente como

$$I = \frac{2e}{h} |t|^2 \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \left[ g_{LL,11}^{+-}(\omega) G_{RR,11}^{-+}(\omega) - g_{LL,11}^{-+}(\omega) G_{RR,11}^{+-}(\omega) \right], \quad (\text{B.4})$$

donde recordemos que  $\hat{g}^{+-}(\omega) = 2\pi i n_F(\omega)$  y  $\hat{g}^{-+}(\omega) = -2\pi i \hat{\rho}(\omega)[1 - n_F(\omega)]$ , donde  $\hat{\rho}(\omega) = (1/\pi) \text{Im}[\hat{g}^a(\omega)]$  y  $n_F(\omega)$  es la función de Fermi.

Lo que nos resta es determinar las funciones de Green perturbadas  $\hat{G}^{+-}$  y  $\hat{G}^{-+}$ . Para ello las expresaremos en primer lugar en términos de las funciones avanzadas y retardadas mediante la relación

$$\hat{G}^{(+ -), (- +)}(\omega) = \left( \hat{I} + \hat{G}^r(\omega) \hat{\Sigma}^r(\omega) \right) \hat{g}^{(+ -), (- +)}(\omega) \left( \hat{I} + \hat{\Sigma}^a(\omega) \hat{G}^a(\omega) \right). \quad (\text{B.5})$$

Tomando el elemento (R,R) en la expresión anterior obtenemos

$$\hat{G}_{RR}^{(+ -), (- +)} = \left( \hat{I} + \hat{G}_{RL}^r \hat{t} \right) \hat{g}_{RR}^{(+ -), (- +)} \left( \hat{I} + \hat{t}^{\dagger} \hat{G}_{LR}^a \right) + \hat{G}_{RR}^r \hat{t}^{\dagger} \hat{g}_{LL}^{(+ -), (- +)} \hat{t} \hat{G}_{RR}^a, \quad (\text{B.6})$$

donde no hemos puesto explícitamente el argumento  $\omega$  para aligerar la notación. A continuación, tomamos el elemento Nambu (1,1) en la expresión anterior recordando que el electrodo de la izquierda es normal, y por tanto, sus funciones de Green  $\hat{g}_{LL}$  son diagonales, y lo llevamos a la expresión de la corriente. De este modo, llegamos

a que la corriente se puede expresar como la suma de cinco términos:  $I = \sum_{i=1}^5 I_i$ , donde

$$\begin{aligned}
 I_1 &= \frac{2e}{h} |t|^2 \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \left(1 + G_{RL,11}^r t\right) \left(1 + t^* G_{LR,11}^a\right) \left\{g_{LL,11}^{+-} g_{RR,11}^{-+} - g_{LL,11}^{-+} g_{RR,11}^{+-}\right\} \\
 I_2 &= -\frac{2e}{h} |t|^2 \int_{-\infty}^{\infty} d\omega t \left(1 + G_{RL,11}^r t\right) G_{LR,21}^a \left\{g_{LL,11}^{+-} g_{RR,12}^{-+} - g_{LL,11}^{-+} g_{RR,12}^{+-}\right\} \\
 I_3 &= -\frac{2e}{h} |t|^2 \int_{-\infty}^{\infty} d\omega t^* G_{RL,12}^r \left(1 + t^* G_{LR,11}^a\right) \left\{g_{LL,11}^{+-} g_{RR,21}^{-+} - g_{LL,11}^{-+} g_{RR,21}^{+-}\right\} \\
 I_4 &= \frac{2e}{h} |t|^4 \int_{-\infty}^{\infty} d\omega G_{RL,12}^r G_{LR,21}^a \left\{g_{LL,11}^{+-} g_{RR,22}^{-+} - g_{LL,11}^{-+} g_{RR,22}^{+-}\right\} \\
 I_5 &= \frac{2e}{h} |t|^4 \int_{-\infty}^{\infty} d\omega G_{RR,12}^r G_{RR,21}^a \left\{g_{LL,11}^{+-} g_{LL,22}^{-+} - g_{LL,11}^{-+} g_{LL,22}^{+-}\right\} \quad (B.7)
 \end{aligned}$$

Las diferentes funciones de Green  $\hat{G}^{r,a}$  perturbadas que aparecen en esta expresión de la corriente se pueden determinar a partir de sus ecuaciones de Dyson

$$\hat{G}^{r,a}(\omega) = \hat{g}^{r,a}(\omega) + \hat{g}^{r,a}(\omega) \hat{\Sigma}^{r,a}(\omega) \hat{G}^{r,a}(\omega), \quad (B.8)$$

sin más que tomar los correspondientes elementos de sitio y Nambu. Además, de estas ecuaciones se deducen relaciones como  $\hat{G}_{AB}^a(\omega) = \hat{G}_{BA}^{r\dagger}(\omega)$ , lo que nos permite simplificar la expresión de la corriente y reducir el número de funciones de Green a calcular.

En el caso de un contacto N-N, es decir, en el caso en el que electrodo de la derecha esté en estado normal, sólo sobrevive el primer término de la corriente, de modo que

$$I_{NN} = \frac{2e}{h} |t|^2 \int_{-\infty}^{\infty} d\omega |1 + G_{RL,11}^r t|^2 \left\{g_{LL,11}^{+-} g_{RR,11}^{-+} - g_{LL,11}^{-+} g_{RR,11}^{+-}\right\}. \quad (B.9)$$

De la ecuación de Dyson (B.8), suponiendo que  $R$  está en estado normal, se obtiene que

$$G_{RL,11}^r = \frac{g_{RR,11}^r t^* g_{LL,11}^r}{1 - g_{RR,11}^r t^* g_{LL,11}^r t}. \quad (B.10)$$

Finalmente, llevamos esta expresión a la corriente y expresamos las funciones  $g^{(+,-),(-,+)}$  en términos de las densidades de estados y funciones de Fermi de ambos electrodos. Así pues, podemos escribir la corriente  $I_{NN}$  como en el formalismo de scattering

$$I_{NN} = \frac{2e}{h} \int_{-\infty}^{\infty} T(\omega, V) [n_F(\omega - eV) - n_F(\omega)] d\omega, \quad (\text{B.11})$$

donde  $T(\omega, V)$  es un coeficiente de transmisión dependiente de la energía y del voltaje dado por <sup>2</sup>

$$T(\omega, V) = \frac{4\pi^2 |t|^2 \rho_{LL}(\omega - eV) \rho_{RR}(\omega)}{|1 - t^2 g_{LL}(\omega - eV) g_{RR}(\omega)|^2}, \quad (\text{B.12})$$

donde ahora hemos hecho explícito la dependencia en el voltaje (recordemos que habíamos tomado el potencial químico del electrodo de la derecha como el origen de energías).

En principio, la expresión anterior es válida para cualquier voltaje. Si estamos en el régimen lineal podemos suponer que la densidad de estados es independiente de la energía en un entorno del nivel de Fermi. De este modo, en dicho entorno las funciones de Green normales vienen dadas por  $g_{LL}^a = g_{RR}^a = i/W$ , donde  $W$  es una escala de energías relacionada con la densidad de estados al nivel de Fermi:  $\rho(\epsilon_F) = 1/(\pi W)$ . Así pues, en el régimen lineal la probabilidad de transmisión se hace independiente de la energía adoptando la expresión

$$T(\omega, V) \simeq \frac{4t^2/W^2}{(1 + t^2/W^2)^2} \equiv \alpha. \quad (\text{B.13})$$

La conductancia normal a temperatura cero en el régimen lineal vendrá dada por la expresión  $G_{NN} = (2e^2/h)\alpha$ , que no es más que la fórmula de Landauer para un contacto de un único canal.

Si el electrodo de la derecha ( $R$ ) está en estado superconductor, la corriente viene dada por la expresión (B.7) completa. Si suponemos que hay simetría electrón-hueco los términos  $I_2$  e  $I_3$  dan la misma contribución. Por su parte,  $I_5$  no es más que el término Andreev, que lo hemos denotado como  $I_A$  en el capítulo 2. De este modo, es muy sencillo darse cuenta de que la expresión (B.7) se reduce a la expresión (2.26) para la corriente normal-superconductor. Para calcular dicha corriente  $I_{NS}$  se determinan las diversas funciones de Green perturbadas resolviendo las ecuaciones de Dyson (B.8). Por su parte, recordemos que las funciones de Green de los electrodos desacoplados vienen dadas por la ecuación (2.16). De este modo, después de un poco de álgebra elemental, que no detallaremos aquí, uno puede obtener todos los resultados que se muestran en la sección 2.3 para el caso N-S.

---

<sup>2</sup>En la siguiente expresión hemos prescindido de los índices Nambu ya que estamos en el caso normal.

## Apéndice C

# Cálculo de la corriente en una unión S-S

En este apéndice describimos el algoritmo para evaluar la corriente en un contacto S-S con voltaje constante. Comenzaremos analizando el caso general, para centrarnos después en algunos límites analíticos como el exceso de corriente a voltajes grandes, el caso de transmisión perfecta y el límite de voltajes pequeños ( $eV \ll \Delta$ ).

Como dijimos en la sección 2.2, en este caso es conveniente elegir un gauge en el que el voltaje aparezca como un factor de fase en el hopping que acopla los electrodos. De este modo, describimos un contacto S-S de un solo canal por el hamiltoniano

$$\hat{H}(\tau) = \hat{H}_L + \hat{H}_R + \sum_{\sigma} \left( t e^{i\phi(\tau)/2} c_{L\sigma}^{\dagger} c_{R\sigma} + t^* e^{-i\phi(\tau)/2} c_{R\sigma}^{\dagger} c_{L\sigma} \right), \quad (C.1)$$

donde  $H_{L,R}$  son los hamiltonianos BCS que describen los electrodos desacoplados, en el término de acoplo  $L$  y  $R$  representan los últimos sitios de cada electrodo y  $\phi(\tau) = \phi_0 + 2eV\tau/\hbar$  es la fase superconductora dependiente del tiempo.

Dentro de este modelo, la corriente total a través del contacto evaluada entre ambos electrodos viene dada por

$$I(\tau) = \frac{ie}{\hbar} \sum_{\sigma} (t e^{i\phi(\tau)/2} \langle c_{L\sigma}^{\dagger}(\tau) c_{R\sigma}(\tau) \rangle - t^* e^{-i\phi(\tau)/2} \langle c_{R\sigma}^{\dagger}(\tau) c_{L\sigma}(\tau) \rangle). \quad (C.2)$$

Expresaremos los valores esperados que aparecen en la expresión de la corriente en términos de las funciones de Green  $\hat{G}^{+-}$  del formalismo de Keldysh (ver sección 2.2 para su definición), de modo que

$$I(\tau) = \frac{e}{\hbar} \text{Tr} \left[ \hat{\sigma}_z \left( \hat{t}(\tau) \hat{G}_{RL}^{+-}(\tau, \tau) - \hat{G}_{LR}^{+-}(\tau, \tau) \hat{t}^{\dagger}(\tau) \right) \right], \quad (C.3)$$

donde  $\hat{\sigma}_z$  es la correspondiente matriz de Pauli,  $\text{Tr}$  denota la traza en el espacio Nambu y  $\hat{t}$  es el hopping dependiente del tiempo que en dicha representación matricial se escribe como

$$\hat{t} = \begin{pmatrix} te^{i\phi(\tau)/2} & 0 \\ 0 & -t^*e^{-i\phi(\tau)/2} \end{pmatrix}. \quad (\text{C.4})$$

Como dijimos en la sección 2.4, analizaremos el problema en términos de los hoppings renormalizados. Así pues, el siguiente paso será expresar la corriente, ecuación (C.3), en términos de los hoppings vestidos y de las funciones de Green de los electrodos desacoplados. Como siempre seguiremos el esquema en el que consideramos el término de acoplo en el hamiltoniano (C.1) como perturbación, lo que da lugar a unas autoenergías para este problema que tienen la forma  $\hat{\Sigma}_{LL}^{r,a} = \hat{\Sigma}_{RR}^{r,a} = 0$  y  $\hat{\Sigma}_{LR}^{r,a} = (\hat{\Sigma}_{RL}^{r,a})^* = \hat{t}$ . Dentro de este esquema, haremos uso de las ecuaciones de Dyson que verifican las funciones de Green ver que aparecen en la corriente para expresarlas como (ver Apéndice A)

$$\begin{aligned} \hat{G}_{LR}^{+-}(\tau, \tau) &= \int d\tau_1 \left\{ \hat{g}_{LL}^{+-}(\tau - \tau_1) \hat{t}(\tau_1) \hat{G}_{RR}^a(\tau_1, \tau) + \hat{g}_{LL}^r(\tau - \tau_1) \hat{t}(\tau_1) \hat{G}_{RR}^{+-}(\tau_1, \tau) \right\} \\ \hat{G}_{RL}^{+-}(\tau, \tau) &= \int d\tau_1 \left\{ \hat{G}_{RR}^r(\tau, \tau_1) \hat{t}^\dagger(\tau_1) \hat{g}_{LL}^{+-}(\tau_1 - \tau) + \right. \\ &\quad \left. \hat{G}_{RR}^{+-}(\tau, \tau_1) \hat{t}^\dagger(\tau_1) \hat{g}_{LL}^r(\tau_1 - \tau) \right\}, \end{aligned} \quad (\text{C.5})$$

donde como siempre  $\hat{g}$  representa las funciones de Green (retardadas, avanzadas, etc) de los electrodos desacoplados, que vienen dadas por las expresiones (2.16-17). Por su parte,  $\hat{G}^{r,a}$  son las funciones de Green retardadas y avanzadas que en el formalismo de Keldysh verifican sus propias ecuaciones de Dyson

$$\hat{G}^{r,a}(\tau, \tau') = \hat{g}^{r,a}(\tau - \tau') + \int d\tau_1 \hat{g}^{r,a}(\tau - \tau_1) \hat{\Sigma}^{r,a}(\tau_1) \hat{G}^{r,a}(\tau_1, \tau'). \quad (\text{C.6})$$

A continuación definimos los hoppings renormalizados en términos de los cuales expresaremos finalmente la corriente. Dichos hoppings se definen en términos de las funciones de Green como

$$\begin{aligned} \hat{T}_{LR}^{a,r}(\tau, \tau') &= \hat{t}(\tau) \delta(\tau - \tau') + \hat{t}(\tau) \hat{G}_{RL}^{a,r}(\tau, \tau') \hat{t}(\tau') \\ \hat{T}_{RL}^{a,r}(\tau, \tau') &= \hat{t}(\tau)^\dagger \delta(\tau - \tau') + \hat{t}^\dagger(\tau) \hat{G}_{LR}^{a,r}(\tau, \tau') \hat{t}^\dagger(\tau'). \end{aligned} \quad (\text{C.7})$$

Teniendo en cuenta la ecuación de Dyson (C.6) y la definición de los hoppings vestidos es fácil darse cuenta de que existen relaciones como

$$\begin{aligned}\hat{G}_{RR}^{r,a} \hat{t}^\dagger &= \hat{g}_{RR}^{r,a} \hat{T}_{RL}^{r,a} ; & \hat{G}_{LL}^{r,a} \hat{t} &= \hat{g}_{LL}^{r,a} \hat{T}_{LR}^{r,a} \\ \hat{t} \hat{G}_{RR}^{r,a} &= \hat{T}_{LR}^{r,a} \hat{g}_{RR}^{r,a} ; & \hat{t}^\dagger \hat{G}_{LL}^{r,a} &= \hat{T}_{RL}^{r,a} \hat{g}_{LL}^{r,a},\end{aligned}\quad (C.8)$$

donde se sobreentiende que hay una integración sobre argumentos intermedios, como haremos de ahora en adelante, a no ser que se diga lo contrario.

Siguiendo con nuestro objetivo de expresar la corriente en términos de los hoppings renormalizados, expresaremos la función de Green  $\hat{G}_{RR}^{+-}$ , que aparece en la ecuación (C.5), en términos de las funciones retardadas y avanzadas, para lo cual haremos uso de la relación

$$\hat{G}_{RR}^{+-} = (\hat{1} + \hat{G}_{RL}^r \hat{t}) \hat{g}_{RR}^{+-} (\hat{1} + \hat{t}^\dagger \hat{G}_{LR}^a) + \hat{G}_{RR}^r \hat{t}^\dagger \hat{g}_{LL}^{+-} \hat{t} \hat{G}_{RR}^a. \quad (C.9)$$

Llevamos esta relación a la expresión (C.5) y sustituimos en la corriente. Teniendo en cuenta la definición de los hoppings renormalizados y las relaciones (C.8) es fácil comprobar que la corriente se puede expresar de la siguiente forma

$$\begin{aligned}I(\tau) = \frac{e}{h} \text{Tr} \Big[ \hat{\sigma}_z \Big( & \hat{T}_{LR}^r \hat{g}_{RR}^{+-} \hat{T}_{RL}^a \hat{g}_{LL}^a - \hat{g}_{LL}^r \hat{T}_{LR}^r \hat{g}_{RR}^{+-} \hat{T}_{RL}^a \\ & + \hat{g}_{RR}^r \hat{T}_{RL}^r \hat{g}_{LL}^{+-} \hat{T}_{LR}^a - \hat{T}_{RL}^r \hat{g}_{LL}^{+-} \hat{T}_{LR}^a \hat{g}_{RR}^a \Big) \Big],\end{aligned}\quad (C.10)$$

donde recordemos que hay una integración implícita sobre los argumentos temporales intermedios.

Una vez que hemos expresado la corriente en términos de los hoppings vestidos, tan sólo resta determinarlos. Es sencillo darse cuenta de que estos hoppings verifican sus propias ecuaciones de Dyson. Si se sustituyen las ecuaciones de Dyson de las funciones de Green en la definición de los hoppings vestidos y se hace uso de las relaciones (C.8), se llega hasta las ecuaciones de Dyson

$$\begin{aligned}\hat{T}_{LR}^{a,r}(\tau, \tau') &= \hat{t}(\tau) \delta(\tau - \tau') + \\ &\quad \int d\tau_1 d\tau_2 \hat{t}(\tau) \hat{g}_{RR}^{a,r}(\tau - \tau_1) \hat{t}^\dagger(\tau_1) \hat{g}_{LL}^{a,r}(\tau_1 - \tau_2) \hat{T}_{LR}^{a,r}(\tau_2, \tau') \\ \hat{T}_{RL}^{a,r}(\tau, \tau') &= \hat{t}^\dagger(\tau) \delta(\tau - \tau') + \\ &\quad \int d\tau_1 d\tau_2 \hat{t}(\tau)^\dagger \hat{g}_{LL}^{a,r}(\tau - \tau_1) \hat{t}(\tau_1) \hat{g}_{RR}^{a,r}(\tau_1 - \tau_2) \hat{T}_{RL}^{a,r}(\tau_2, \tau'),\end{aligned}\quad (C.11)$$

donde hemos vuelto a hacer explícita la integración por claridad.

Como siempre para resolver estas ecuaciones de Dyson es mejor pasar al espacio de frecuencias donde se convierten en ecuaciones algebraicas. Para ello tomamos la transformada Fourier de los hoppings con respecto a los dos argumentos temporales

$$\hat{T}(\tau, \tau') = \frac{1}{2\pi} \int d\omega \int d\omega' e^{-i\omega\tau} e^{i\omega'\tau'} \hat{T}(\omega, \omega'). \quad (C.12)$$

Si ahora intentamos calcular  $\hat{T}(\omega, \omega')$  a través de la ecuación de Dyson en frecuencias, debido a la dependencia temporal de los hoppings, las frecuencias  $\omega$  y  $\omega'$  se ven relacionadas por la expresión:  $\omega' = \omega + n\omega_0/2$ , donde  $\omega_0 = 2eV/\hbar$  es la frecuencia Josephson. En otras palabras, los hoppings renormalizados admiten un desarrollo Fourier de la forma

$$\hat{T}(\tau, \tau') = \frac{1}{2\pi} \sum_n e^{in\phi(\tau')/2} \int d\omega e^{i\omega(\tau-\tau')} \hat{T}(\omega, \omega + n\omega_0/2), \quad (C.13)$$

lo cual se puede ver sin más que comprobar que las ecuaciones de Dyson (C.11) admiten una solución de la forma anterior.

Teniendo en cuenta esta última expresión uno puede escribir la corriente como

$$I(\tau) = \sum_{m=-\infty}^{\infty} I_m e^{im\phi(\tau)\tau}, \quad (C.14)$$

donde las diversas componentes de la corriente se pueden expresar en términos de las componentes Fourier de los hoppings vestidos  $\hat{T}_{nm}(\omega) \equiv \hat{T}(\omega + n\omega_0/2, \omega + m\omega_0/2)$  de la forma siguiente

$$I_m = \frac{e}{\hbar} \int d\omega \sum_n \text{Tr} \left[ \hat{\sigma}_z \left( \hat{T}_{LR,0n}^r \hat{g}_{RR,nn}^{+-} \hat{T}_{RL,nm}^a \hat{g}_{LL,mm}^a - \hat{g}_{LL,00}^r \hat{T}_{LR,0n}^r \hat{g}_{RR,nn}^{+-} \hat{T}_{RL,nm}^a \right. \right. \\ \left. \left. + \hat{g}_{RR,00}^r \hat{T}_{RL,0n}^r \hat{g}_{LL,nn}^{+-} \hat{T}_{LR,nm}^a - \hat{T}_{RL,0n}^r \hat{g}_{LL,nn}^{+-} \hat{T}_{LR,nm}^a \hat{g}_{RR,mm}^a \right) \right]. \quad (C.15)$$

De las ecuaciones de Dyson para los hoppings vestidos se puede demostrar que existe la relación general  $\hat{T}_{RL,nm}^{a,r}(\omega) = \hat{T}_{LR,mn}^{r,a}(\omega)$ . De este modo, podemos expresar la corriente exclusivamente en términos de los hoppings  $\hat{T}_{LR,nm}^{a,r}$ , que para simplificar la notación los llamaremos  $\hat{T}_{nm}^{a,r}$ . Así, centrándonos en el caso de una unión simétrica, podemos escribir las componentes de la corriente como

$$I_m = \frac{e}{\hbar} \int d\omega \sum_n \text{Tr} \left[ \hat{\sigma}_z \left( \hat{T}_{0n}^r \hat{g}_{nn}^{+-} \hat{T}_{nn}^{r\dagger} \hat{g}_{mm}^a - \hat{g}_{00}^r \hat{T}_{0n}^r \hat{g}_{nn}^{+-} \hat{T}_{nn}^{r\dagger} \right. \right. \\ \left. \left. + \hat{g}_{00}^r \hat{T}_{n0}^{a\dagger} \hat{g}_{nn}^{+-} \hat{T}_{nm}^a - \hat{T}_{n0}^{a\dagger} \hat{g}_{nn}^{+-} \hat{T}_{nm}^a \hat{g}_{mm}^a \right) \right], \quad (C.16)$$

donde hemos suprimido los índices de sitio  $L$  y  $R$  en las funciones de Green de los electrodos desacoplados por tratarse de una unión simétrica.



Llegado este punto, hemos reducido el problema de la determinación de la corriente al de la evaluación de las componentes Fourier de los hoppings,  $\hat{T}_{nm}(\omega)$ . Como se deduce de la ecuación de Dyson (C.11), dichas componentes satisfacen un conjunto de ecuaciones algebraicas dadas por

$$\hat{T}_{nm} = \hat{t}_{nm} + \hat{\epsilon}_n \hat{T}_{nm} + \hat{V}_{n,n-2} \hat{T}_{n-2,m} + \hat{V}_{n,n+2} \hat{T}_{n+2,m}, \quad (C.17)$$

donde los coeficientes matriciales  $\hat{\epsilon}_n$  y  $\hat{V}_{nm}$  se pueden expresar en términos de las funciones de Green de los electrodos desacoplados como

$$\begin{aligned} \hat{\epsilon}_n &= t^2 \begin{pmatrix} g_{n+1}g_n & g_{n+1}f_n \\ g_{n-1}f_n & g_{n-1}g_n \end{pmatrix} \\ \hat{V}_{n,n+2} &= -t^2 f_{n+1} \begin{pmatrix} f_{n+2} & g_{n+2} \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \\ \hat{V}_{n,n-2} &= -t^2 f_{n-1} \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ g_{n-2} & f_{n-2} \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (C.18)$$

donde hemos utilizado la notación  $g(\omega) \equiv g_{11}(\omega) = g_{22}(\omega)$  y  $f(\omega) \equiv g_{12}(\omega) = g_{21}(\omega)$ , teniendo en cuenta la simetría electrón-hueco. Además, usamos la notación  $g_n = g(\omega + n\omega_0/2)$ .

Como comentamos en la sección 2.4, el sistema de ecuaciones lineales (C.17) es similar a aquellos que describen una cadena tight-binding con hopping a primeros vecinos  $\hat{V}_{n,n+2}$  y  $\hat{V}_{n,n-2}$ . Por tanto, podemos usar los métodos de recursión usuales para resolver estos sistemas. No es difícil convencerse de que los coeficientes  $\hat{T}_{nm}$  verifican las siguientes relaciones de recurrencia

$$\begin{aligned} \hat{T}_{n+2,m}(\omega) &= \hat{z}^+[\omega + (n-1)\omega_0] \hat{T}_{nm}(\omega), & n \geq 1 \\ \hat{T}_{n-2,m}(\omega) &= \hat{z}^-[\omega + (n+1)\omega_0] \hat{T}_{nm}(\omega), & n \leq -1, \end{aligned} \quad (C.19)$$

donde la matriz de transferencia  $\hat{z}^\pm(\omega)$  satisface la ecuación

$$\hat{z}^\pm(\omega) = [\hat{f} - \hat{\epsilon}_{\pm 3} - \hat{V}_{\pm 3, \pm 5} \hat{z}^\pm(\omega \pm \omega_0)]^{-1}. \quad (C.20)$$

De la ecuación anterior se deduce que  $\hat{z}^+(\omega)$  y  $\hat{z}^-(\omega)$  están relacionadas por  $\hat{z}^-(\omega, V) = \hat{\sigma}_x \hat{z}^-(\omega, -V) \hat{\sigma}_x$ , donde  $\hat{\sigma}_x$  es la correspondiente matriz de Pauli.

Por medio de la relación  $\hat{T}_{nm}(\omega) = \hat{T}_{n-m,0}(\omega + m\omega_0/2)$ , uno puede escribir las componentes de la corriente dadas por la ecuación (C.16) en términos exclusivamente de  $\hat{T}_{n0}(\omega) \equiv \hat{T}_n$ . Usando las relaciones de recurrencia (C.19) el cálculo de las componentes  $\hat{T}_n$  se puede reducir a un sistema cerrado para los coeficientes  $\hat{T}_1$  y  $\hat{T}_{-1}$ .

$$\begin{aligned} [\hat{I} - \hat{\epsilon}_1 - \hat{V}_{13}\hat{z}^+(\omega)]\hat{T}_1 &= \hat{t}_{10} + \hat{V}_{1,-1}\hat{T}_{-1} \\ [\hat{I} - \hat{\epsilon}_{-1} - \hat{V}_{-1,-3}\hat{z}^-(\omega)]\hat{T}_{-1} &= \hat{t}_{-10} + \hat{V}_{-1,1}\hat{T}_1. \end{aligned} \quad (C.21)$$

Lo único que nos queda por determinar es la matriz de transferencia  $\hat{z}^+(\omega)$ . Se puede demostrar que la solución de la ecuación (C.20) es una matriz diagonal cuyos elementos se pueden expresar en términos de una función escalar  $\lambda^+(\omega)$

$$\hat{z}^+(\omega) = -t^2 \begin{pmatrix} f_2 f_3 \frac{\delta_0^+ \delta_1^+}{\lambda_0^+ \lambda_1^+} & 0 \\ 0 & f_1 f_2 \frac{\delta_{-1}^+ \delta_0^+}{\lambda_{-1}^+ \lambda_1^+} \end{pmatrix}, \quad (C.22)$$

donde  $\lambda_n^+ = \lambda^+(\omega + n\omega_0/2)$  y  $\delta_n^+ = (\lambda_n^+ - g_{n+2})/t^2 f_{n+2}^2$ . La función  $\lambda^+(\omega)$  satisface la ecuación

$$\lambda_0^+ = g_2 + (t^2/W^2)\lambda_1^+ + t^2 g_2 \lambda_0^+ \lambda_1^+. \quad (C.23)$$

En principio, esta expresión da lugar a un sistema cuadrático infinito, que se truncará dependiendo del voltaje y de la transmisión. No es posible obtener una solución analítica para cualquier rango de parámetros. Sin embargo, como mostraremos más adelante, esto es posible para algunos casos especiales como  $\omega_0 \rightarrow 0$ ,  $\omega_0 \rightarrow \infty$  y el caso de transmisión perfecta.

Una vez que se ha determinado  $\hat{z}^+(\omega)$ , uno puede calcular los coeficientes  $\hat{T}_1$  y  $\hat{T}_{-1}$  de la expresión (C.21)

$$\hat{T}_1 = \frac{-t}{1 - t^2 \lambda_2^- \lambda_{-1}^+} \begin{pmatrix} t^4 f_0 f_1 \delta_2^- \delta_{-1}^+ & t^2 f_1 \delta_{-1}^+ \\ t^2 f_0 \delta_2^- & 1 \end{pmatrix} \quad (C.24)$$

$$\hat{T}_{-1}(\omega, V) = -\hat{\sigma}_x \hat{T}_1(\omega, -V) \hat{\sigma}_x, \quad (C.25)$$

donde  $\lambda_n^-(\omega, V) = \lambda_n^+(\omega, -V)$  y  $\delta_n^-(\omega, V) = \delta_n^+(\omega, -V)$ . El resto de los coeficientes  $\hat{T}_n$  se pueden calcular de las ecuaciones (C.19)

$$\begin{aligned} \hat{T}_{2n+1} &= \left[ \prod_{i=1}^n \hat{z}^+(\omega + (i-1)\omega_0) \right] \hat{T}_1, & n > 0 \\ \hat{T}_{-n} &= -\hat{\sigma}_x \hat{T}_n(\omega, -V) \hat{\sigma}_x, & n > 0. \end{aligned} \quad (C.26)$$

Para finalizar la discusión del algoritmo general separaremos la corriente en su parte disipativa,  $I_D$ , y no disipativa,  $I_S$ ,

$$\begin{aligned}
I_D(\tau) &= I_0 + \sum_{m>0} \left\{ I_m^D \cos(m\phi(\tau)\tau) \right\} \\
I_S(\tau) &= \sum_{m>0} \left\{ I_m^S \sin(m\phi(\tau)\tau) \right\}, \tag{C.27}
\end{aligned}$$

donde  $I_0$  es la componente continua de la corriente,  $I_m^D \equiv I_m + I_{-m}$  son las componentes disipativas e  $I_m^S \equiv i(I_m - I_{-m})$  son las componentes no disipativas.

Utilizando el hecho de que la unión es simétrica se puede demostrar la relación  $\hat{T}_{LR,nm}^r = -\hat{\sigma}_x \hat{T}_{m-n}^a(\omega + n\omega_0) \hat{\sigma}_x$ , donde hemos usado la nueva notación en el miembro de la derecha. Esta expresión nos permite, después de un poco de álgebra, escribir las diversas componentes de la corriente como

$$I_0 = -\frac{4e}{h} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \sum_{n=odd} \text{Re} \left\{ \text{Tr} \left( \hat{\sigma}_z \hat{T}_n^{a\dagger}(\omega) \hat{g}_n^{+-} \hat{T}_n^a(\omega) \hat{g}_0^a \right) \right\} \tag{C.28}$$

$$\begin{aligned}
I_m^D = -\frac{4e}{h} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \sum_{n=odd} \text{Re} \left\{ \text{Tr} \left( \hat{\sigma}_z \left[ \hat{T}_{n+m}^{a\dagger}(\omega - m\omega_0/2) + \hat{T}_{n-m}^{a\dagger}(\omega + m\omega_0/2) \right] \right. \right. \\
\left. \left. \hat{g}_n^{+-} \hat{T}_n^a(\omega) \hat{g}_0^a \right) \right\} \tag{C.29}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
I_m^S = \frac{4e}{h} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \sum_{n=odd} \text{Im} \left\{ \text{Tr} \left( \hat{\sigma}_z \left[ \hat{T}_{n+m}^{a\dagger}(\omega - m\omega_0/2) - \hat{T}_{n-m}^{a\dagger}(\omega + m\omega_0/2) \right] \right. \right. \\
\left. \left. \hat{g}_n^{+-} \hat{T}_n^a(\omega) \hat{g}_0^a \right) \right\}. \tag{C.30}
\end{aligned}$$

Hasta aquí la descripción del algoritmo general. A continuación, nos concentraremos en algunos límites para los que se pueden obtener resultados analíticos.

## C.1 Exceso de corriente

En esta sección daremos los detalles de la evaluación del exceso de corriente para una unión S-S. En el límite  $eV/\Delta \rightarrow \infty$  sólo sobrevive la corriente continua  $I_0$ . La suma infinita en  $n$  que aparece en la ecuación (C.28) se puede truncar en este caso despreciando los términos  $|n| > 1$ . Esto está justificado por el hecho de que los productos  $f_n f_{n+1}$  son despreciables en este límite haciendo que la matriz de transferencia  $\hat{z}^{\pm}(\omega)$  sea nula. Físicamente, esto es equivalente a despreciar reflexiones Andreev múltiples para  $eV/\Delta \gg 1$ . De este modo, la expresión (C.28) se reduce a

$$I_0 = -\frac{4e}{h} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \sum_{n=-1,1} \text{Re} \left\{ \text{Tr} \left( \hat{\sigma}_z \hat{T}_n^{a\dagger}(\omega) \hat{g}_n^{+-} \hat{T}_n^a(\omega) \hat{g}_0^a \right) \right\} \quad (\text{C.31})$$

donde

$$\hat{T}_1 \sim \frac{-t}{1 - t^2 \lambda_2^- \lambda_{-1}^+} \begin{pmatrix} 0 & t^2 f_1 \delta_{-1}^+ \\ t^2 f_0 \delta_2^- & 1 \end{pmatrix}$$

$$\hat{T}_{-1}(\omega, V) = -\hat{\sigma}_x \hat{T}_1(\omega, -V) \hat{\sigma}_x.$$

Por otra parte, cuando se desprecian contribuciones de orden  $\Delta/eV$  la ecuación (C.23) admite la solución  $\lambda_n^+ \sim (g_{n+2} + it^2/W^3)/(1 - it^2 g_{n+2}/W)$ . Sustituyendo esta solución en la expresión de la corriente y después de un poco de álgebra elemental, se obtiene el resultado  $I_{exc}^{SS} = 2I_{exc}^{NS}$ , para el exceso de corriente a temperatura cero y para cualquier valor de la transmisión.

## C.2 Corriente continua para $\alpha = 1$

En esta sección analizaremos la corriente continua en el caso de transmisión perfecta, cuyos resultados se han comentado en la sección 2.4.1.

El caso de  $\alpha = 1$  se alcanza cuando se da la condición  $t = W$  (ver Ec. (2.25)). Esto hace que la ecuación (C.23) admita una solución muy sencilla:  $\lambda_n = i/t$  (nos referimos al parámetro avanzado). Esta solución hace que la matriz de transferencia  $\hat{z}^+(\omega)$  adopte una forma muy simple

$$\hat{z}^+(\omega) = \begin{pmatrix} a_2 a_3 & 0 \\ 0 & a_1 a_2 \end{pmatrix}, \quad (\text{C.32})$$

donde  $a(\omega)$  es la amplitud de una reflexión Andreev con transmisión perfecta y viene dada por  $a = (i - g^a)/f^a$ , lo que nos lleva hasta una dependencia explícita en energías dada por la expresión (2.48). Además, hemos utilizado la notación  $a_n = a(\omega + neV)$ .

Por su parte, las componentes Fourier de los hoppings adoptan las expresiones

$$\hat{T}_1^a = -\frac{t}{2} \begin{pmatrix} a_0 a_1 & a_1 \\ a_0 & 1 \end{pmatrix},$$

$$\hat{T}_{2n+1}^a = -\frac{t}{2} \left[ \prod_{i=1}^{2n} a_i \right] \begin{pmatrix} a_0 a_{2n+1} & a_{2n+1} \\ a_0 & 1 \end{pmatrix}, \quad n > 0. \quad (\text{C.33})$$

Llevando estas expresiones a la ecuación (C.28) para la corriente continua, podemos obtener después de un poco de álgebra elemental la expresión (2.47).

La característica más destacable de la corriente continua a transmisión perfecta es la saturación a voltaje cero. Para obtener dicha corriente de saturación es conveniente reagrupar la serie que aparece en la expresión (2.47), para escribir la corriente continua de la siguiente forma

$$I_0 = \frac{2e}{h} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \sum_{n=-\infty}^{\infty} R_n \{n_F(\omega + (n - 1/2)eV) - n_F(\omega + (n + 1/2)eV)\}, \quad (\text{C.34})$$

donde  $n_F$  es la función de Fermi y  $R_n$  es la probabilidad de una reflexión Andreev múltiple, dada por  $R_n = \prod_{i=1}^n |a_{i-1/2}|^2$  para  $n > 0$ ,  $R_0 = 1$  y  $R_{-n} = \prod_{i=1}^n |a_{-i+1/2}|^2$  con  $n > 0$ . Cuando el voltaje tiende a cero y estamos a temperatura cero, el integrando en la expresión anterior es igual a uno dentro del gap y cero fuera. Esto es una sencilla consecuencia de que las reflexiones Andreev tienen probabilidad uno dentro del gap. De este modo, el valor de saturación de la corriente continua a voltaje cero será  $I_0 = (4e/h)\Delta$ .

### C.3 Límite de voltajes pequeños

En esta sección daremos los detalles del cálculo de la corriente en el límite  $eV/\Delta \rightarrow 0$ , tratado en la sección 2.4.3.

#### C.3.1 Régimen lineal ( $\eta \gg eV$ )

Comenzaremos por analizar el caso del régimen lineal que tiene lugar cuando la energía de relajación  $\eta$  es mayor que el voltaje. En este caso  $\eta$  se convierte en el cut-off natural de las reflexiones Andreev, dando lugar a que la corriente pase a la rama no disipativa a través de un régimen lineal que pasamos a analizar.

La respuesta a voltajes pequeños se puede obtener de las ecuaciones (C.28-30) expandiendo las funciones de Fermi que aparecen en las funciones  $\hat{g}^{+-}$  a primer orden en  $eV$ :  $n_F(\omega + n\omega_0/2) \sim n_F(\omega) - (\beta/8)n\omega_0 \text{sech}^2(\beta\omega/2)$ , siendo  $\beta$  el inverso de la temperatura, y evaluando el resto de estas expresiones a  $eV = 0$ . Las componentes de la corriente se pueden escribir como

$$I_0 = \frac{2e^2}{h} \beta V \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \text{sech}^2\left(\frac{\beta\omega}{2}\right) \sum_{n=\text{odd}>0} n \text{Re} \left\{ \text{Tr} \left( \hat{\sigma}_z \hat{T}_n^{a\dagger} (\hat{g}_0^a - \hat{g}_0^r) \hat{T}_n^a \hat{g}_0^a \right) \right\} \quad (\text{C.35})$$

$$I_m^D = \frac{2e^2}{h} \beta V \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \text{sech}^2\left(\frac{\beta\omega}{2}\right) \sum_{n=\text{odd}>0} n \text{Re} \left\{ \text{Tr} \left( \hat{\sigma}_z \left[ \hat{T}_{n+m}^{a\dagger} + \hat{T}_{n-m}^{a\dagger} \right] (\hat{g}_0^a - \hat{g}_0^r) \hat{T}_n^a \hat{g}_0^a \right) \right\} \quad (\text{C.36})$$

$$I_m^S = \frac{8e}{h} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega n_F(\omega) \sum_{n=odd>0} \text{Im} \left\{ \text{Tr} \left( \hat{\sigma}_z \left[ \hat{T}_{n+m}^{a\dagger} - \hat{T}_{n-m}^{a\dagger} \right] (\hat{g}_0^a - \hat{g}_0^r) \hat{T}_n^a \hat{g}_0^a \right) \right\}. \quad (\text{C.37})$$

De este modo, la contribución disipativa,  $I_D$ , va a cero como  $I_D(\phi) \sim G(\phi)V$ , donde  $G(\phi)$  es la conductancia lineal dependiente de la fase. Por otro lado, la parte de la supercorriente,  $I_S(\phi)$ , tiende a un valor finito a  $V = 0$ .

En el límite de voltaje cero los coeficientes  $\hat{T}_n$  adoptan una forma muy sencilla. La matriz de transferencia  $\hat{z}^{\pm}(\omega)$  se convierte en una función escalar:  $\hat{z}^+(\omega) = \hat{z}^-(\omega) \equiv z(\omega)\hat{I}$ ; con  $z(\omega) = -t^2 f \delta^2 / \lambda^2$ , donde  $\lambda^+(\omega) = \lambda^-(\omega) \equiv \lambda(\omega)$  satisface la ecuación cuadrática

$$t^2 g(\omega) \lambda^2(\omega) - (1 - \frac{t^2}{W^2}) \lambda(\omega) + g(\omega) = 0. \quad (\text{C.38})$$

La solución con sentido físico de esta ecuación para  $\eta = 0$  es <sup>1</sup>

$$\lambda = \frac{e^{i\varphi_\lambda(\omega)}}{t}, \quad \Delta \sqrt{1 - \alpha} \leq |\omega| \leq \Delta, \quad (\text{C.39})$$

donde

$$\varphi_\lambda(\omega) = \arcsin \left( \frac{1}{\sqrt{\alpha}|\omega|} \sqrt{\omega^2 - (1 - \alpha)\Delta^2} \right). \quad (\text{C.40})$$

Como vemos en el intervalo de energías señalado  $\lambda$  es básicamente una fase. Debido a este hecho, este será el rango de energías importante en este problema como veremos más adelante. Dicho intervalo es en el que se moverán los estados Andreev y de donde viene la contribución más importante a la corriente para el caso del régimen débilmente amortiguado.

Finalmente, los coeficientes  $\hat{T}_n$  adoptan la forma

$$\hat{T}_1(\omega) = \frac{-t}{1 - t^2 \lambda^2} \begin{pmatrix} t^4 f^2 \delta^2 & t^2 f \delta \\ t^2 f \delta & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{C.41})$$

$$\hat{T}_{2n+1}(\omega) = z^n(\omega) \hat{T}_1(\omega), \quad n \geq 0. \quad (\text{C.42})$$

Debido a estas sencillas relaciones de recurrencia, las series que aparecen en las componentes de la corriente se convierte en series geométricas, que pueden ser sumadas sin ninguna dificultad. En el límite de amortiguamiento débil,  $\eta/\alpha\Delta \ll 1$ ,

<sup>1</sup> Esta solución está referida al parámetro  $\lambda$  avanzado, es decir, considerando que las funciones de Green que aparecen en la ecuación (C.38) son avanzadas. Recordemos que estamos expresando la corriente en términos de los hoppings avanzados.

estas sumas conducen a resultados analíticos para las partes disipativa y no disipativa de la corriente. Resolviendo la ecuación (C.38) a primer orden en  $\eta/\alpha\Delta$  uno obtiene

$$z(\omega) = e^{i\varphi(\omega)} - \frac{4\omega\eta}{\alpha\Delta^2} [i + \cotg(\varphi(\omega))], \quad \Delta\sqrt{1-\alpha} \leq |\omega| \leq \Delta, \quad (C.43)$$

donde

$$\varphi(\omega) = \arcsin \left( \frac{2}{\alpha\Delta^2} \sqrt{\Delta^2 - \omega^2} \sqrt{\omega^2 - (1-\alpha)\Delta^2} \right). \quad (C.44)$$

La suma de las series geométricas que aparecen en las componentes de la corriente nos da

$$I_0 = \frac{2e^2}{h} \beta V \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \operatorname{sech}^2\left(\frac{\beta\omega}{2}\right) \operatorname{Re} \{A(\omega)\} \frac{1 + |z|^2}{(1 - |z|^2)^2} \quad (C.45)$$

$$I_m^D = \frac{2e^2}{h} \beta V \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \operatorname{sech}^2\left(\frac{\beta\omega}{2}\right) \operatorname{Re} \left\{ A(\omega) \left[ (z^m + (z^*)^m) \frac{1 + |z|^2}{(1 - |z|^2)^2} + \frac{2mz^m}{1 - |z|^2} \right] \right\} \quad (C.46)$$

$$I_m^S = \frac{8e}{h} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega n_F(\omega) \operatorname{Im} \left\{ A(\omega) \frac{(z^*)^m - z^m}{1 - |z|^2} \right\}, \quad (C.47)$$

donde  $A(\omega) \equiv \operatorname{Tr}[\hat{\sigma}_z \hat{T}_1^{a\dagger}(\hat{g}^a - \hat{g}^r) \hat{T}_1^a \hat{g}^a]$ . Esta expresión es válida para cualquier valor de  $\eta$  dentro del régimen lineal y nos permite identificar los dos regímenes de los que hablamos en la sección 2.4.3. Cuando  $\eta \ll \alpha\Delta$ , límite de amortiguamiento débil, los integrandos en la expresión anterior van como  $1/\eta$  y el intervalo de energías  $\Delta\sqrt{1-\alpha} \leq |\omega| \leq \Delta$  da la principal contribución a la corriente. Por contra, cuando  $\eta \gg \alpha\Delta$ , límite de amortiguamiento fuerte, tendremos una aportación apreciable a la corriente que vendrá del interior de la banda. Esto se ilustra en la figura 2.15 donde se muestra la densidad de la corriente para la componente continua para distintos valores de  $\eta$ .

Finalmente, sumamos todas las componentes alternas para obtener la corriente disipativa y no disipativa totales. Cuando realizamos estas sumas, la densidad de corriente se vuelve singular en la condición  $\varphi(\omega) = \phi$ . Esta condición es satisfecha por  $\omega = \omega_S = \pm\Delta\sqrt{1-\alpha\sin^2(\phi/2)}$ , es decir, se satisface en las energías de los estados ligados Andreev. Dichas sumas nos llevan en el régimen débilmente amortiguado hasta

$$I_D(\phi) = \frac{e^2 \alpha^2 \Delta^4}{8\eta h} \beta V \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \operatorname{sech}^2\left(\frac{\beta\omega}{2}\right) \frac{\sin^2 \varphi(\omega)}{\omega} \times \operatorname{Im} \left\{ \frac{1}{(\omega - |\omega_S| - i\eta)(\omega + |\omega_S| - i\eta)} \right\} \quad (\text{C.48})$$

$$I_S(\phi) = -\frac{2e}{h} \alpha \Delta^2 \sin \phi \int_{-\infty}^{\infty} d\omega n_F(\omega) \operatorname{Im} \left\{ \frac{1}{(\omega - |\omega_S| - i\eta)(\omega + |\omega_S| - i\eta)} \right\}. \quad (\text{C.49})$$

Toda la contribución a la corriente viene de los polos en los estados Andreev, lo que hace que la evaluación de estas integrales sea muy simple, llevándonos hasta las expresiones (2.55-56) para la supercorriente y para la conductancia lineal.

### C.3.2 Régimen no lineal ( $\eta \ll eV$ ).

Cuando  $\eta < eV$ , incluso en el límite de voltajes pequeños no existe un régimen lineal. En este apartado esbozaremos algunos detalles técnicos de este caso que ha sido analizado por Averin y Bardas [127].

En primer lugar, podemos reescribir la expresión de las componentes de la corriente, Ecs. (C.28-30) haciendo uso de la relación  $\hat{T}_{-n}(\omega, V) = -\hat{\sigma}_x \hat{T}_n(\omega, -V) \hat{\sigma}_x$ :

$$\begin{aligned} I_0 &= \frac{4e}{h} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \tanh\left(\frac{\beta\omega}{2}\right) \sum_{n=\text{odd}>0} \operatorname{Re} \left\{ \operatorname{Tr} \left( \hat{\sigma}_z \hat{T}_n^{\text{a}\dagger}(\omega - n\omega_0/2) (\hat{g}_0^{\text{a}} - \hat{g}_0^{\text{r}}) \times \right. \right. \\ &\quad \left. \left. \hat{T}_n^{\text{a}}(\omega - n\omega_0/2) \hat{g}_{-n}^{\text{a}} \right) \right\} \\ I_m^D &= \frac{4e}{h} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \tanh\left(\frac{\beta\omega}{2}\right) \sum_{n=\text{odd}>0} \operatorname{Re} \left\{ \operatorname{Tr} \left( \hat{\sigma}_z \times \right. \right. \\ &\quad \left. \left[ \hat{T}_{n+m}^{\text{a}\dagger}(\omega - n\omega_0/2) + \hat{T}_{n-m}^{\text{a}\dagger}(\omega - n\omega_0/2) \right] (\hat{g}_0^{\text{a}} - \hat{g}_0^{\text{r}}) \hat{T}_n^{\text{a}}(\omega - n\omega_0/2) \hat{g}_{-n}^{\text{a}} \right) \right\} \\ I_m^S &= -\frac{4e}{h} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \tanh\left(\frac{\beta\omega}{2}\right) \sum_{n=\text{odd}>0} \operatorname{Im} \left\{ \operatorname{Tr} \left( \hat{\sigma}_z \times \right. \right. \\ &\quad \left. \left[ \hat{T}_{n+m}^{\text{a}\dagger}(\omega - n\omega_0/2) - \hat{T}_{n-m}^{\text{a}\dagger}(\omega - n\omega_0/2) \right] (\hat{g}_0^{\text{a}} - \hat{g}_0^{\text{r}}) \hat{T}_n^{\text{a}}(\omega - n\omega_0/2) \hat{g}_{-n}^{\text{a}} \right) \right\}. \quad (\text{C.50}) \end{aligned}$$

En el límite de  $eV \rightarrow 0$ , la solución de la ecuación (C.23) es  $\lambda_n^+ = \lambda[\omega + (n+2)\omega_0/2]$ , donde  $\lambda(\omega)$  satisface la ecuación cuadrática (C.38). Los coeficientes  $\hat{T}_n$  ( $n > 0$ ) se pueden generar comenzando desde  $\hat{T}_1$  y usando la matriz de transferencia  $\hat{z}^+(\omega)$ . Estas cantidades se obtienen de las ecuaciones (C.22) y (C.24) haciendo uso de la solución para  $\lambda_n^+$  cuando  $eV \rightarrow 0$ .



Para este caso sólo se pueden obtener resultados analíticos para el caso de transmisión perfecta. En este caso, como vimos en la sección C.2, tenemos la solución  $\lambda_n^+ = i/t$ , lo que nos lleva a las expresiones (C.33) para las componentes de los hoppings. Como se discute en la referencia [127], cuando se escribe la corriente como en las ecuaciones (C.50) la principal contribución en este límite viene de un pequeño rango de energías alrededor de los bordes del gap. Como comentamos en la sección 2.4.3, se puede ver que cuando  $eV \rightarrow 0$  las componentes senoidales se anulan mientras que las cosenoidales tienden a un valor finito. No es difícil ver que la corriente disipativa  $I_D$  tiende en este límite al valor expresado en la ecuación (2.57).



## Apéndice D

# Corriente Josephson y radiación de microondas: Detección de los estados Andreev

Como discutimos en el capítulo 2, los estados Andreev juegan un papel esencial en el transporte a través de un SQPC a voltajes pequeños. En particular, a voltaje cero estos estados localizados en la interfase de los dos superconductores llevan toda la supercorriente. Si bien desde el punto de vista teórico no se pone en duda la existencia de estos estados, aún no existe ninguna evidencia experimental directa de los mismos. El objetivo de este apéndice es proponer un método para la detección directa de los estados Andreev en una unión Josephson a voltaje cero. Para ello proponemos la aplicación de una radiación de microondas a una unión superconductora. Esta posibilidad ha sido sugerida por nosotros en un trabajo previo [274] y en la Ref. [275].

Para analizar el efecto de una radiación monocromática sobre la corriente Josephson de estudiaremos el modelo de un canal introducido en la sección 2.2. Describiremos el campo laser por un potencial vector clásico  $\vec{A}(\vec{r}, \tau) = \vec{A}_0(\vec{r}) \cos(\omega_\tau \tau)$ , que significa que despreciaremos fluctuaciones cuánticas en el campo fotónico. La distribución precisa del campo electromagnético alrededor de la unión depende del material y de la geometría, siendo su cálculo directo un problema muy complejo. Sin embargo, para un amplio rango de frecuencias podemos asumir que la intensidad del campo es máxima en la región de la constricción y despreciar el efecto de penetración en los electrodos.

En presencia de un campo laser el hamiltoniano (2.8) para una unión Josephson de un canal se modifica por una contribución extra dada por

## APÉNDICE D. CORRIENTE JOSEPHSON Y RADIACIÓN DE MICROONDAS

$$\delta\hat{H} = -\frac{1}{c} \int d^3r \vec{J}(\vec{r}) \delta\vec{A}(\vec{r}) \quad (D.1)$$

donde  $\vec{J}(\vec{r})$  es la densidad de corriente en la unión.

Con las suposiciones anteriores, el campo se puede introducir como un factor de fase en el hopping que conecta los dos electrodos en el hamiltoniano (2.8), de tal modo que [276]

$$t(\tau) = t e^{i(\phi_0 + \alpha_0 \cos \omega_r \tau)}, \quad (D.2)$$

donde  $\phi_0$  es la diferencia de fases estacionaria a través de la unión,  $\omega_r$  es la frecuencia de microondas y  $\alpha_0 = eV_{opt}/(\hbar\omega_r)$ , donde  $V_{opt}$  es el voltaje óptico inducido por el campo a través de la constricción. El parámetro  $\alpha_0$  mide la intensidad del acoplamiento con el campo externo.

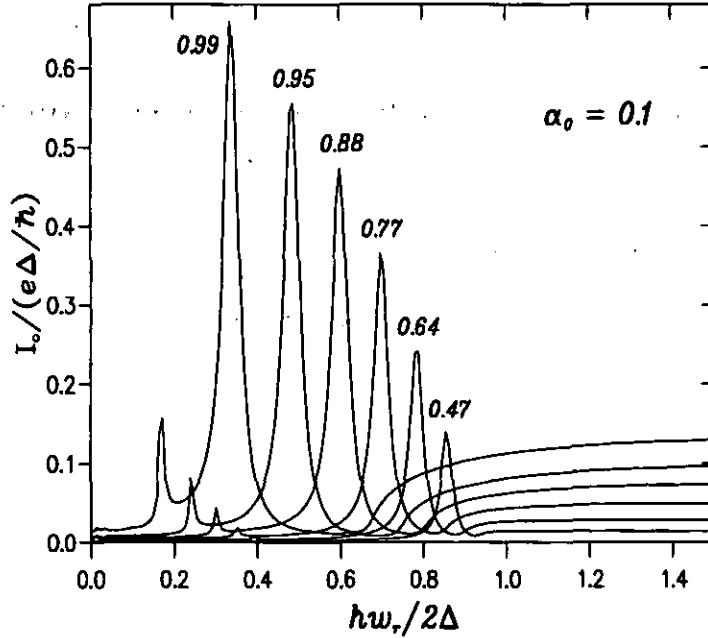


Figura D.1: Corriente rectificada en un SQPC bajo radiación de microondas para diferentes valores de la transmisión en el límite de acoplamiento débil ( $\alpha_0 = 0.1$ ).

El hopping dependiente del tiempo se puede expandir como

$$t(\tau) = t \sum_n i^n J_n(\alpha_0) e^{in\omega_r \tau}, \quad (D.3)$$

donde  $J_n$  es la función de Bessel de orden  $n$ . Para acoplamientos débiles uno se puede quedar con el orden más bajo en la ecuación (D.3) y obtener algunos resultados analíticos [274]. En el caso general, el hamiltoniano modelo se puede ver, teniendo en cuenta la ecuación (D.3), como una superposición de procesos donde un número arbitrario de cuantos de energía  $\hbar\omega_r$  son absorbidos o emitidos. Ya que la dependencia temporal de cada término en la ecuación (D.3) es formalmente equivalente a del caso de voltaje constante, la generalización del algoritmo para la determinación de la corriente discutido en el capítulo 2 a este caso es automática.

En la figura D.1 se muestra la corriente rectificada <sup>1</sup> como función de la frecuencia de microondas para el caso de un acoplamiento pequeño ( $\alpha_0 = 0.1$ ). En todas las curvas la fase superconductora  $\phi_0$  es tal que la corriente alcanza el valor máximo para esa transmisión. En este límite de acoplamiento débil la corriente rectificada se debe principalmente a la excitación desde el estado Andreev de abajo al de arriba, que lleva corriente negativa, es decir, opuesta a la supercorriente. Como consecuencia la corriente rectificada exhibe máximos para la condición resonante  $\omega_r = 2\epsilon(\phi)$ , donde  $\epsilon(\phi) = \Delta\sqrt{1 - T\sin^2(\phi/2)}$  es la posición del estado Andreev dentro del gap. En el límite de transmisión pequeña la resonancia corresponde al conocido pico de Riedel [20]. En las resonancias, la corriente rectificada puede ser del mismo orden que la corriente crítica. También se puede apreciar la aparición de un segundo pico satélite alrededor de  $\epsilon(\phi)$  asociado con procesos de dos fotones y una banda continua por encima de  $\Delta + \epsilon(\phi)$ .

Cuando aumenta el acoplamiento  $\alpha_0$  con el campo la contribución de procesos fotónicos de orden más alto se vuelve progresivamente más importante, como se ilustra en las figuras D.2 y D.3, dando lugar a un mayor número de resonancias en la región  $\omega_r < 2\Delta$ . Finalmente, para  $\alpha_0 > 1$  la estructura resonante en esta región no se puede resolver.

Finalmente, hemos visto que el análisis de la corriente Josephson bajo una radiación de microondas no muy intensa ( $\alpha_0 \sim 0.1 - 0.5$ ) permitiría poner de manifiesto los estados Andreev responsables de la supercorriente.

---

<sup>1</sup>La corriente rectificada se define como  $I_0(\phi, \omega_r) \equiv I_S(\phi) - I(\phi, \omega_r)$ , donde  $I_S(\phi)$  es la supercorriente en ausencia de radiación e  $I(\phi, \omega_r)$  es la corriente continua total a través del contacto.

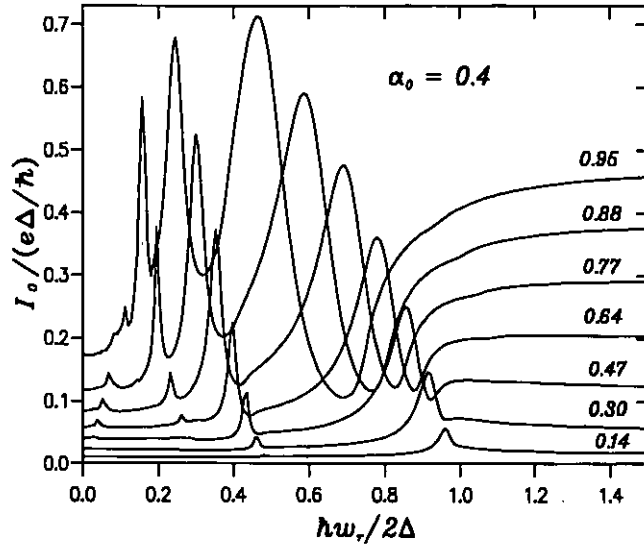


Figura D.2: Lo mismo que en la figura D.1 para  $\alpha_0 = 0.4$ .

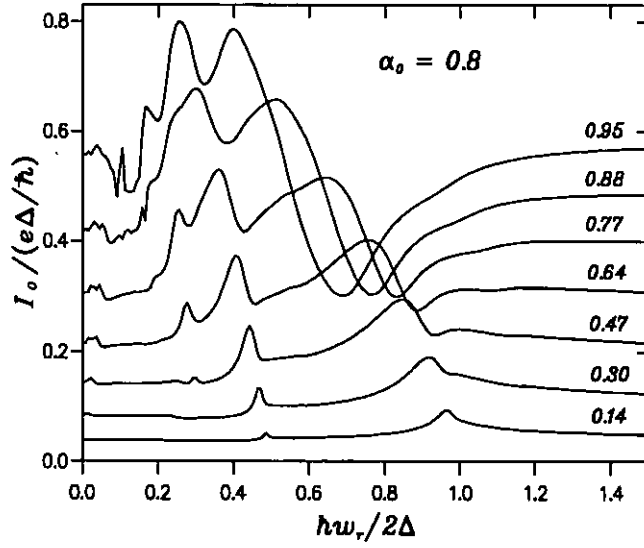


Figura D.3: Lo mismo que en la figura D.1 para  $\alpha_0 = 0.8$ .

## Apéndice E

# Cálculo de la Corriente en un Contacto Atómico

El objetivo de este apéndice es tratar una serie de cuestiones técnicas relacionadas con el cálculo de la corriente y la transmisión en un contacto atómico. En la primera sección mostraremos como se obtiene la expresión de la corriente en estos contactos y en la segunda analizaremos el problema del cuarto canal que permanece cerrado en un metal *sp*.

### E.1 Corriente en un Contacto Atómico

En primer lugar nuestro objetivo será deducir la expresión de la corriente elástica en un contacto atómico de geometría arbitraria en términos de sus parámetros microscópicos.

Supongamos un contacto atómico de forma arbitraria como el que se muestra en la figura E.1. En este contacto distinguimos tres regiones: los dos electrodos (reservorios)  $L$  y  $R$ , con sus respectivos potenciales químicos, y una región central formada por  $N$  capas atómicas <sup>1</sup> numeradas como se indica en la figura, que puede contener una constricción arbitraria. En principio, los reservorios  $L$  y  $R$  pueden tener una forma arbitraria y supondremos que proporcionan una región donde la termalización es perfecta, es decir, donde la temperatura está bien definida, y el potencial químico es constante. Como se puede comprender esta separación en tres subsistemas es un tanto arbitraria y uno puede jugar con ello.

Como explicamos en el capítulo 6, describimos el contacto con un hamiltoniano electrónico tight-binding:

---

<sup>1</sup>No es necesaria la existencia de capas atómicas ordenadas. En el dibujo se muestra así para facilitar la numeración.

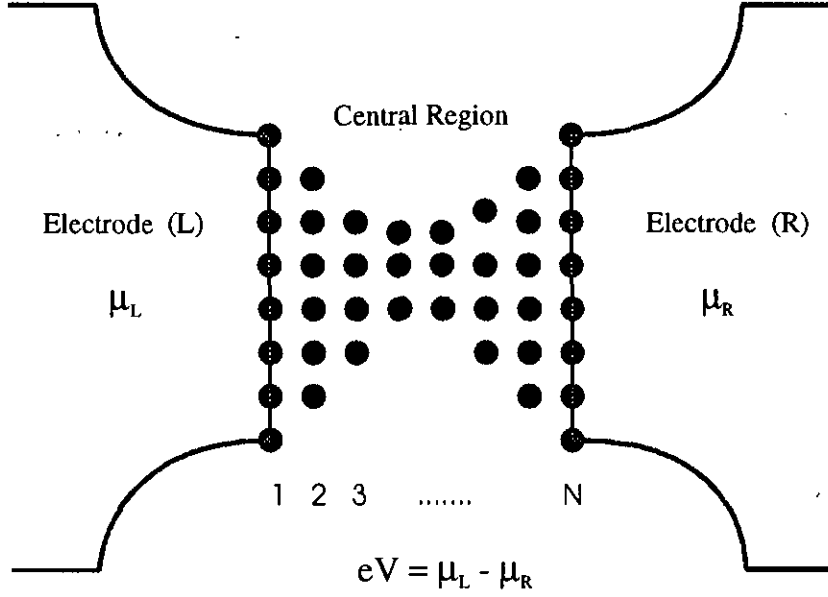


Figura E.1: Representación esquemática de un contacto atómico. Distinguimos tres partes: una región central y los dos electrodos.

$$\hat{H} = \sum_{i\alpha,\sigma} \epsilon_{i\alpha} c_{i\alpha\sigma}^\dagger c_{i\alpha\sigma} + \sum_{i\alpha \neq j\beta,\sigma} t_{i\alpha,j\beta} c_{i\alpha,\sigma}^\dagger c_{j\beta,\sigma}, \quad (\text{E.1})$$

donde  $i, j$  denotan los sitios atómicos,  $\alpha, \beta$  los orbitales en cada átomo y  $\sigma$  el spin. Supondremos que sólo hay interacción (hopping) a primeros vecinos <sup>2</sup>. Además, consideraremos que hay  $N_{orb}$  por átomo.

Como dijimos en el capítulo 6, para determinar la corriente a través del contacto provocada por una diferencia de potencial constante,  $eV = \mu_L - \mu_R$ , hacemos uso de técnicas de funciones de Green fuera del equilibrio. En concreto, utilizamos el formalismo de Keldysh que se describe en detalle en el apéndice A. Comenzaremos por evaluar la corriente en la interfaz entre la capa 1 y el electrodo  $L$ , que adopta la forma:

$$I = \frac{ie}{\hbar} \sum_{i \in L; j \in 1; \alpha, \beta, \sigma} \left\{ t_{i\alpha,j\beta} \langle \hat{c}_{i\alpha,\sigma}^\dagger \hat{c}_{j\beta,\sigma} \rangle - t_{j\beta,i\alpha} \langle \hat{c}_{j\beta,\sigma}^\dagger \hat{c}_{i\alpha,\sigma} \rangle \right\}, \quad (\text{E.2})$$

<sup>2</sup>Esta condición puede ser relajada sin ningún problema.



donde en el sumatorio  $i$  corre sobre los átomos del electrodo de la izquierda que están acoplados con los átomos de la capa 1, y  $j$  corre sobre los átomos de la capa 1. Por su parte,  $\alpha$  y  $\beta$  indican los orbitales de los átomos involucrados y  $\sigma$  es el spin.

Podemos expresar los valores esperados en la expresión anterior en términos de las funciones de Green  $\hat{G}^{+-}$  que aparecen en el formalismo de Keldysh. Estas funciones de Green nos dan información acerca de la función de distribución del sistema, y en una base atómica adquieren la forma

$$G_{i\alpha,j\beta}^{+-, \sigma\sigma'}(\tau, \tau') = i \langle \hat{c}_{j\beta, \sigma'}^\dagger(\tau') \hat{c}_{i\alpha, \sigma}(\tau) \rangle. \quad (E.3)$$

Haciendo uso de esta expresión podemos escribir la corriente como

$$I = \frac{e}{\hbar} \sum_{i \in L, j \in 1; \alpha, \beta, \sigma} \left\{ t_{i\alpha, j\beta} G_{j\beta, i\alpha}^{+-, \sigma\sigma}(\tau, \tau) - t_{j\beta, i\alpha} G_{i\alpha, j\beta}^{+-, \sigma\sigma}(\tau, \tau) \right\}. \quad (E.4)$$

Podemos expresar la corriente de forma más compacta definiendo las matrices de hoppings  $\hat{t}_{L1}$  y  $\hat{t}_{1L}$  cuyos elementos vienen dados por

$$\begin{aligned} (\hat{t}_{L1})_{i\alpha, j\beta} &= t_{i\alpha, j\beta} \quad \text{con } i \in L; j \in 1 \\ (\hat{t}_{1L})_{i\alpha, j\beta} &= t_{i\alpha, j\beta} \quad \text{con } i \in 1; j \in L. \end{aligned} \quad (E.5)$$

Del mismo modo podemos definir matrices similares para las funciones de Green  $G^{+-}$ . Así, podemos expresar la corriente como

$$I = \frac{2e}{\hbar} \text{Tr} \left\{ \hat{G}_{1L}^{+-}(\tau, \tau) \hat{t}_{L1} - \hat{t}_{1L} \hat{G}_{L1}^{+-}(\tau, \tau) \right\}, \quad (E.6)$$

donde Tr indica la traza sobre orbitales en la capa 1. El prefactor 2 aparece porque hemos hecho la suma en spines, ya que no vamos a contemplar un sistema con campo magnético, y de este modo podemos suprimir el superíndice  $\sigma$  en las funciones de Green.

Las diversas funciones de Green dependen de la diferencia de tiempos haciendo que el problema admita una solución estacionaria. Esto nos permite tomar la transformada de Fourier con respecto a la diferencia de tiempos para expresar la corriente como

$$I = \frac{2e}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dE \text{Tr} \left\{ \hat{G}_{1L}^{+-}(E) \hat{t}_{L1} - \hat{t}_{1L} \hat{G}_{L1}^{+-}(E) \right\}. \quad (E.7)$$

Como vemos, la corriente está expresada en términos de la traza de una matriz de dimensión  $M_1 \times N_{orb}$ , donde  $M_1$  es el número de átomos en la capa 1. En definitiva, tenemos que hay  $M_1 \times N_{orb}$  canales de entrada a la región central. El problema ahora es determinar las funciones  $G^{+-}$  en términos de los hoppings y niveles del hamiltoniano (E.1). Calcularemos estas funciones tratando el acoplamiento entre los electrodos y la región central como una perturbación. Así, conociendo las funciones

de Green de los tres subsistemas aislados determinaremos las correspondientes funciones del sistema completo. Con esta elección, las autoenergías del problema son las matrices de hoppings definidas en (E.5) y las equivalentes para la interfaz entre la capa  $N$  y el electrodo de la derecha.

Haremos uso de la ecuación de Dyson en el espacio Keldysh para escribir las funciones  $G^{+-}$  como sigue <sup>3</sup>

$$\begin{aligned}\hat{G}_{L1}^{+-} &= \hat{g}_{LL}^{+-} \hat{t}_{L1} \hat{G}_{11}^a + \hat{g}_{LL}^r \hat{t}_{L1} \hat{G}_{11}^{+-} \\ \hat{G}_{1L}^{+-} &= \hat{G}_{11}^{+-} \hat{t}_{1L} \hat{g}_{LL}^a + \hat{G}_{11}^r \hat{t}_{1L} \hat{g}_{LL}^{+-},\end{aligned}\quad (\text{E.8})$$

donde  $g^{r,a}$  son las funciones de Green (retardadas, avanzadas) del correspondiente subsistema aislado. Llevando esto a la expresión de la corriente y haciendo uso de la relación  $\hat{G}^{+-} - \hat{G}^{-+} = \hat{G}^a - \hat{G}^r$  obtenemos

$$I = \frac{2e}{h} \int_{-\infty}^{\infty} dE \text{Tr} \left\{ \hat{G}_{11}^{-+} \hat{t}_{1L} \hat{g}_{LL}^{+-} \hat{t}_{L1} - \hat{G}_{11}^{+-} \hat{t}_{1L} \hat{g}_{LL}^{-+} \hat{t}_{L1} \right\}. \quad (\text{E.9})$$

Ahora determinaremos  $\hat{G}^{(+)(-)(-+)}$  a través de la relación

$$\hat{G}^{(+)(-)(-+)} = (\hat{1} + \hat{G}^r \hat{t}) \hat{g}^{(+)(-)(-+)} (\hat{1} + \hat{t} \hat{G}^a) \quad (\text{E.10})$$

Tomando el elemento (1,1) (referido a la capa 1) nos queda

$$\hat{G}_{11}^{(+)(-)(-+)} = (\hat{1} + \hat{G}_{11}^r \hat{t}_{1L}) \hat{g}_{LL}^{(+)(-)(-+)} (\hat{1} + \hat{t}_{L1} \hat{G}_{11}^a) + \hat{G}_{1N}^r \hat{t}_{NR} \hat{g}_{RR}^{(+)(-)(-+)} \hat{t}_{RN} \hat{G}_{N1}^a. \quad (\text{E.11})$$

Sustituyendo en la expresión de la corriente esta adopta la forma

$$\begin{aligned}I = \frac{2e}{h} \int_{-\infty}^{\infty} dE \text{Tr} \left\{ \hat{G}_{1N}^r \hat{t}_{NR} \hat{g}_{RR}^{+-} \hat{t}_{RN} \hat{G}_{N1}^a \hat{t}_{1L} \hat{g}_{LL}^{+-} \hat{t}_{L1} - \right. \\ \left. \hat{G}_{1N}^r \hat{t}_{NR} \hat{g}_{RR}^{-+} \hat{t}_{RN} \hat{G}_{N1}^a \hat{t}_{1L} \hat{g}_{LL}^{-+} \hat{t}_{L1} \right\}. \quad (\text{E.12})\end{aligned}$$

Recordemos que las funciones  $g^{+-}$  y  $g^{-+}$  sin perturbar (o de los electrodos aislados) satisfacen la relación:

$$\begin{aligned}\hat{g}^{+-} &= (\hat{g}^a - \hat{g}^r) f = 2i \text{Im} \{ \hat{g}^a \} f \\ \hat{g}^{-+} &= (\hat{g}^a - \hat{g}^r) (f - 1) = 2i \text{Im} \{ \hat{g}^a \} (f - 1),\end{aligned}\quad (\text{E.13})$$

donde  $f$  es la función de Fermi. De este modo, la corriente se puede expresar como

<sup>3</sup>No ponemos explícitamente el argumento  $E$ . Además, como suponemos que no hay procesos inelásticos involucrados, las autoenergías  $\Sigma^{+-}$  asociadas a estos procesos son nulas.

$$I = \frac{8e}{h} \int_{-\infty}^{\infty} dE \operatorname{Tr} \left\{ \hat{G}_{1N}^r \hat{t}_{NR} \operatorname{Im} \{ \hat{g}_{RR}^a \} \hat{t}_{RN} \hat{G}_{N1}^a \hat{t}_{1L} \operatorname{Im} \{ \hat{g}_{LL}^a \} \hat{t}_{L1} \right\} [f_L - f_R]. \quad (\text{E.14})$$

Aún se puede simplificar más la expresión de la corriente dándose cuenta de que en la expresión anterior aparecen las autoenergías

$$\begin{aligned} \hat{\Sigma}_L &= \hat{t}_{1L} \hat{g}_{LL}^a \hat{t}_{L1} \\ \hat{\Sigma}_R &= \hat{t}_{NR} \hat{g}_{RR}^a \hat{t}_{RN}, \end{aligned} \quad (\text{E.15})$$

que describen el acoplamiento entre los electrodos y la región central. En términos de estas autoenergías la corriente se expresa como

$$I = \frac{2e}{h} \int_{-\infty}^{\infty} dE T(E, V) [f_L - f_R], \quad (\text{E.16})$$

donde  $T(E, V)$  es una probabilidad de transmisión dependiente de la energía y del voltaje dada por

$$T(E, V) \equiv 4 \operatorname{Tr} \left[ \hat{G}_{1N}^r \operatorname{Im} \{ \hat{\Sigma}_R \} \hat{G}_{N1}^a \operatorname{Im} \{ \hat{\Sigma}_L \} \right]. \quad (\text{E.17})$$

Todavía se puede simetrizar más esta expresión usando la propiedad cíclica de la traza para expresarla como  $T(E, V) = \hat{t}(E, V) \hat{t}^\dagger(E, V)$ , donde

$$\hat{t}(E, V) \equiv 2 \operatorname{Im} \{ \hat{\Sigma}_L \}^{1/2} \hat{G}_{1N}^r \operatorname{Im} \{ \hat{\Sigma}_R \}^{1/2} \quad (\text{E.18})$$

es la matriz de transmisión del sistema. La existencia de  $(\operatorname{Im} \hat{\Sigma})^{1/2}$  como matriz real está garantizada por el hecho de que  $\operatorname{Im} \hat{\Sigma}$  es definida positiva.

Así pues, la corriente adopta la siguiente forma final

$$I = \frac{2e}{h} \int_{-\infty}^{\infty} dE \operatorname{Tr} \left\{ \hat{t}(E, V) \hat{t}^\dagger(E, V) \right\} [f_L - f_R], \quad (\text{E.19})$$

válida para cualquier voltaje. En el régimen lineal se simplifica dando una conductancia a temperatura cero dada por la fórmula de Landauer

$$G = \frac{2e^2}{h} \operatorname{Tr} \left\{ \hat{t}(E_F, 0) \hat{t}^\dagger(E_F, 0) \right\} = \frac{2e^2}{h} \sum_{i=1}^{M_1 \times N_{orb}} T_i, \quad (\text{E.20})$$

donde  $T_i$  son los autovalores de  $\hat{t} \hat{t}^\dagger$  al nivel de Fermi. Como vemos el número de canales sería, en principio,  $M_1 \times N_{orb}$ , que es la dimensión de la matriz  $\hat{t} \hat{t}^\dagger$  evaluada en la capa 1. Pero como dijimos al comienzo de este apéndice la separación en tres subsistemas es arbitraria y uno puede evaluar la corriente donde quiera. De este modo, es evidente que el número de canales lo controlará la región más estrecha de

la constricción. Así, en el caso de un contacto de un átomo como el que se analiza en los capítulos 6 y 7, el número de canales coincide con el número de orbitales por átomo y la expresión de la transmisión será

$$\hat{t}(E) \equiv 2\text{Im} \left\{ \hat{\Sigma}_L \right\}^{1/2} \hat{G}_{cc}^r \text{Im} \left\{ \hat{\Sigma}_R \right\}^{1/2}, \quad (\text{E.21})$$

donde  $\hat{G}_{cc}$  es la función de Green del átomo central y las autoenergías corresponden a los sistemas a izquierda y derecha de dicho átomo central. De este modo, la transmisión evaluada en el átomo central es una matriz de dimensión  $(N_{orb} \times N_{orb})$ , es decir, el número de canales será  $N_{orb}$ . Se puede demostrar, utilizando las propiedades analíticas de las funciones de Green, que el espectro completo de la matriz de transmisión evaluada en cualquier capa se conserva, dando lugar a las mismos canales en todos los casos. De este modo, es conveniente desde el punto de vista computacional evaluar la transmisión en el átomo central, donde la transmisión tiene la dimensión mínima.

Para acabar esta sección haremos algún sobre el cálculo de las diversas funciones de Green del sistema. Como hemos visto el cálculo de la transmisión se reduce a determinar las diversas funciones de Green avanzadas y retardadas del sistema en equilibrio<sup>4</sup>. Estas funciones están definidas formalmente como  $\hat{G}^{r,a} = [E\hat{1} \pm i0^+ - \hat{H}]^{-1}$ . En particular, para el contacto de un átomo la es fácil demostrar, siguiendo el esquema perturbativo indicado anteriormente, que la función de Green del átomo central viene dada por  $\hat{G}_{cc}^a = \hat{G}_{cc}^r = [E\hat{1} - i0^+ - \hat{H}_0 - \hat{\Sigma}_L - \hat{\Sigma}_R]^{-1}$ , donde  $\hat{H}_0$  es el hamiltoniano correspondiente al átomo central, esto es, una matriz diagonal que contiene los niveles atómicos. Por su parte, las autoenergías responden a la expresión (E.15), donde  $L$  y  $R$  describen los electrodos a izquierda y derecha del átomo central.

Las autoenergías se determinan a partir de las funciones de Green de los electrodos aislados. Como comentamos en el capítulo 6, el sistema que estudiamos siempre es un cuello de longitud arbitraria conectado finalmente a dos cristales semiinfinitos perfectos que hacen las veces de electrodos. Las funciones de Green de una superficie infinita se pueden determinar con la precisión que se desee mediante métodos de recursión standard como los que se describen en la Ref. [248]. La idea de estos métodos consiste en determinar las funciones de Green de un plano, pasando a una base de ondas Bloch que diagonaliza el problema, y después conectar los diversos planos con los hoppings entre planos. Esto convierte el problema en un problema unidimensional, similar al de una cadena tight-binding, que se resuelve fácilmente mediante recursión.

<sup>4</sup>Para aquellos que deseen profundizar en las técnicas para la determinación de las funciones de Green de un sistema tight-binding recomendamos la Ref. [121].

## E.2 Cuarto canal en los metales *sp*

Esta sección está dedicada al análisis de por qué el cuarto canal en un contacto de un átomo de un metal *sp* está prácticamente cerrado para todas las energías. En la figura E.2 se muestra la transmisión de dicho canal como función de la energía para el contacto de Al de un átomo de la figura 6.6(a).

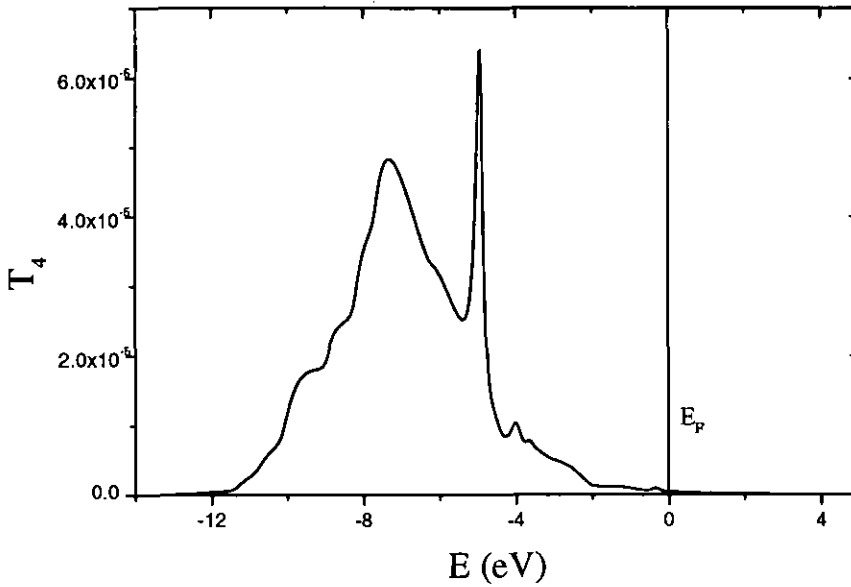


Figura E.2: Transmisión del cuarto canal como función de la energía para un contacto de Al ( $N = 1$ ).

En primer lugar, debido al splitting entre los niveles  $p_z$  y  $p_x - p_y$  del átomo central, provocado por la geometría, el problema se separa en dos subespacios: por un lado el subespacio  $s - p_z$  y por otro el subespacio  $p_x - p_y$ . Esto convierte el problema del análisis de la transmisión en dos problemas ( $2 \times 2$ ). Como nos interesa que es lo que ocurre con el cuarto canal, que es una combinación de los orbitales  $s$  y  $p_z$  del átomo central, nos concentraremos en el primero de los dos subespacios.

En el subespacio  $s - p_z$  la transmisión evaluada en el átomo central es una matriz ( $2 \times 2$ ) dada por la expresión (E.21), donde

$$\text{Im} \{ \hat{\Sigma}_L \} \equiv \hat{\Gamma}_L = \begin{pmatrix} \Gamma_{ss}^L & \Gamma_{sp_z}^L \\ \Gamma_{p_z s}^L & \Gamma_{p_z p_z}^L \end{pmatrix} \quad (\text{E.22})$$

es el scattering rate matricial que describe el acoplamiento entre el átomo central y el electrodo de la izquierda en el subespacio  $sp_z$ . Por su parte,  $\text{Im}\{\hat{\Sigma}_R\} \equiv \hat{\Gamma}_R$  responde a una expresión similar. Para que la matriz  $\hat{t}\hat{t}^\dagger$  tenga un autovalor nulo es suficiente con que una de las matrices de scattering rates tenga determinante cero. Para que este determinante sea nulo es suficiente que se dé la condición <sup>5</sup>

$$\Gamma_{ss}\Gamma_{p_z p_z} = \Gamma_{sp_z}\Gamma_{p_z s}, \quad (\text{E.23})$$

donde nos olvidamos de los índices  $L$  y  $R$  ya que da igual a que electrodo nos referimos. Recordemos que estos rates responden a la expresión  $\hat{\Gamma}_L = \hat{t}_{cL}\text{Im}\{\hat{g}_{LL}^a\}\hat{t}_{Lc}$ , donde  $\hat{t}_{cL}$  es la matriz de hoppings que conectan el átomo central con el electrodo de la izquierda, de forma similar a la ecuación (E.5). Es fácil convencerse de que para que se dé la condición (E.23) es suficiente con que los hoppings entre el átomo central y sus vecinos satisfagan la relación

$$t_{ss}t_{p_z p_z} = t_{sp_z}t_{p_z s}. \quad (\text{E.24})$$

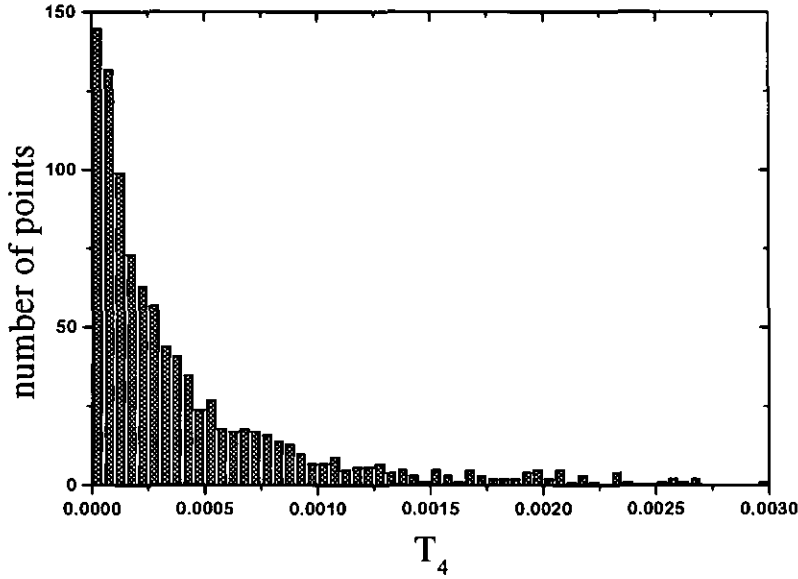


Figura E.3: Histograma del cuarto canal para el caso del contacto de Al mostrado en la figura 6.9.

<sup>5</sup>Recordemos que  $\hat{\Gamma}$  es una matriz definida positiva, con lo que  $\Gamma_{ss}\Gamma_{p_z p_z} \geq \Gamma_{sp_z}\Gamma_{p_z s}$ .

Recordemos que los hoppings que estamos considerando son proyecciones de los elementos de matriz  $V_{ss\sigma}$ ,  $V_{pp\sigma}$  y  $V_{sp\sigma}$ . Para cualquier metal se cumple de forma aproximada la relación  $V_{ss\sigma} V_{pp\sigma} \sim V_{sp\sigma}$ , con lo que para las geometrías consideradas se cumple de forma aproximada la condición (E.24) y por tanto la condición (E.23).

Sólo es necesario que la relación (E.23) se cumpla de forma aproximada para que  $\hat{t}\hat{t}^\dagger$  tenga un autovalor nulo. Se necesitan grandes desviaciones de esta condición para que el autovalor tenga un valor apreciable, lo que explica que incluso en presencia de desorden se mantenga cerrado este canal debido a la simetría de los orbitales en juego ( $s$  y  $p_z$ ). Esto se ilustra en la figura E.3 donde se muestra el histograma para el cuarto canal en el caso del contacto de Al correspondiente a la figura 6.9. Podemos ver que grandes variaciones al azar de los hoppings aún no son suficientes para abrir este canal al nivel de Fermi.





## Apéndice F

# Publicaciones

El trabajo de esta memoria de tesis está basado en las siguientes publicaciones:

- *Photoinduced currents in normal and superconducting micro-junctions*, A. Levy Yeyati, J.C. Cuevas and A. Martín-Rodero, in *Photons and Local Probes*, edited by O. Marti and R. Müller (Kluwer Academic, Dordrecht, 1995).
- *The phase-dependent linear conductance of a superconducting quantum point contact*, A. Levy Yeyati, A. Martín-Rodero and J.C. Cuevas, *J. Phys.: Condens. Matter* **8**, 449 (1996).
- *Microscopic theory of the phase-dependent linear conductance in highly transmissive superconducting quantum point contacts*, A. Martín-Rodero, A. Levy Yeyati and J.C. Cuevas, *Physica B* **218**, 126 (1996).
- *Hamiltonian approach to the transport properties of superconducting quantum point contacts*, J.C. Cuevas, A. Martín-Rodero and A. Levy Yeyati, *Phys. Rev. B* **54**, 7366 (1996).
- *Resonant tunneling through a small quantum dot coupled to superconducting leads*, A. Levy Yeyati, J.C. Cuevas, A. López-Dávalos, and A. Martín-Rodero, *Phys. Rev. B* **55**, R6317 (1997).
- *Microscopic origin of conducting channels in metallic atomic-size contacts*, J.C. Cuevas, A. Levy Yeyati and A. Martín-Rodero, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1066 (1998).
- *The signature of chemical valence in the electrical conduction through a single-atom contact*, E. Scheer, N. Agraït, J.C. Cuevas, A. Levy Yeyati, B. Ludoph, A. Martín-Rodero, G. Rubio, J.M. van Ruitenbeek and C. Urbina, *Nature* **394**, 154 (1998).

- *Evolution of conducting channels metallic atomic contacts under elastic deformation*, J.C. Cuevas, A. Levy Yeyati, A. Martín-Rodero, G. Rubio, C. Untiedt and N. Agraït, Phys. Rev. Lett. **81**, 2990 (1998).
- *Shot noise and coherent multiple charge transfer in superconducting quantum point-contacts*, J.C. Cuevas, A. Martín-Rodero and A. Levy Yeyati, submitted to Phys. Rev. Lett.
- *General transport properties of superconducting quantum point contacts: a Green functions approach*, A. Martín-Rodero, A. Levy Yeyati and J.C. Cuevas, submitted to Superlattices and Microstructures.

# Bibliografía

- [1] H.K. Onnes, Leiden Comm. **1206**, 1226 (1911), Suppl. **34** (1913).
- [2] J. Bardeen, L.N. Cooper, and J.R. Schrieffer, Phys. Rev. **108**, 1175 (1957).
- [3] J.H. Hinken, *Superconductor Electronics*, Springer-Verlag Berlin (1989).
- [4] *Superconducting Devices*, edited by S.T. Ruggiero and D.A. Rudman, Academic Press, Inc. (1990).
- [5] Y. Imry, in *Directions in Condensed Matter Physics*, Vol. 1 (G. Grinstein and G. Mazenko, eds.), World Scientific, Singapore, (1986).
- [6] *Mesoscopic Quantum Physics*, E. Akkermans, G. Montamboux, J.-L. Pichard, and Zinn-Justin, eds. (North-Holland, Amsterdam, 1995).
- [7] S. Datta, *Electronic Transport in Mesoscopic Systems* (Cambridge University Press, Cambridge, 1995).
- [8] *Mesoscopic Electron Transport*, ed. by L.L. Sohn, L.P. Kouwenhoven, and G. Schön, NATO ASI Series E, Vol.345 (Kluwer Academic Publishing, Dordrecht, 1997).
- [9] Y. Imry, *Introduction to Mesoscopic Physics*, Oxford University Press, New York (1998).
- [10] I. Giaever, Phys. Rev. Lett. **5**, 147 (1960).
- [11] J. Bardeen, Phys. Rev. Lett. **6**, 57 (1961).
- [12] M.H. Cohen, L.M. Falicov, and J.C. Phillips, Phys. Rev. Lett. **8**, 316 (1962).
- [13] J. Nicol, S. Shapiro and P.H. Smith, Phys. Rev. Lett. **5**, 461 (1960).
- [14] I. Giaever, Phys. Rev. Lett. **5**, 464 (1960).
- [15] D.H. Douglass, Jr., Phys. Rev. Lett. **7**, 14 (1961).

- [16] A.H. Dayem and R.J. Martin, *Rev. Lett.* **8**, 246 (1962).
- [17] I. Giaever, H.R. Hart, Jr., and K. Magerle, *Phys. Rev.* **126**, 941 (1962).
- [18] B.D. Josephson, *Phys. Lett.* **1**, 251 (1962).
- [19] V. Ambegaokar and A. Baratoff, *Phys. Rev. Lett.* **10**, 486 (1963), errata: *Phys. Rev. Lett.* **11**, 104 (1963).
- [20] E. Riedel, *Z. Naturforsch* **19A**, 1634 (1964).
- [21] A. Barone and G. Paterno, *Physics and Applications of the Josephson Effect* (Wiley, New York, 1982).
- [22] E.L. Wolf, *Principles of Electron Tunneling Spectroscopy* (Oxford University Press, New York, 1985).
- [23] P.W. Anderson and J.M. Rowell, *Phys. Rev. Lett.* **10**, 230 (1963).
- [24] B.D. Josephson, *Rev. Mod. Phys.* **36**, 216 (1964). B.D. Josephson, *Adv. Phys.* **14**, 419 (1965).
- [25] J.M. Rowell, *Phys. Rev. Lett.* **11**, 200 (1963).
- [26] M.D. Fiske, *Rev. Mod. Phys.* **36**, 221 (1964).
- [27] S. Shapiro, *Phys. Rev. Lett.* **11**, 80 (1963). S. Shapiro, A.R. Janus and S. Hally, *Rev. Mod. Phys.* **36**, 223 (1964).
- [28] I. Giaever, *Phys. Rev. Lett.* **14**, 904 (1965).
- [29] I.K. Yanson, V.M. Svistunov and I.M. Dimitrenko, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **48**, 976 (1965) [*Soviet Phys. JETP* **21**, 650 (1965)].
- [30] B.N. Taylor and E. Burstein, *Phys. Rev. Lett.* **10**, 14 (1963).
- [31] C.J. Adkins, *Phil. Mag.* **8**, 1051 (1963); *Rev. Mod. Phys.* **36**, 211 (1964).
- [32] I.K. Yanson, V.M. Svistunov, and I.M. Dmitrenko, *Sov. Phys. JETP* **20**, 1404 (1965).
- [33] S.M. Marcus, *Phys. Letters* **19**, 623 (1966); **20**, 236 (1966).
- [34] J.R. Schrieffer and J.W. Wilkins, *Phys. Rev. Lett.* **10**, 17 (1963).
- [35] J.M. Rowell and W.L. Feldmann, *Phys. Rev.* **172**, 393 (1968).
- [36] N.R. Werthamer, *Phys. Rev.* **147**, 255 (1966).

- [37] M. Tinkham, *Introduction to Superconductivity*, McGraw-Hill, New York (1996).
- [38] N.F. Pedersen, T.F. Finnegan, and D.N. Langenberg, *Phys. Rev. B* **6**, 4151 (1972).
- [39] C.M. Falco, W.H. Parker, and S.E. Trullinger, *Phys. Rev. Lett.* **31** 933 (1973).
- [40] D.A. Vincent and B.S Deaver, Jr., *Phys. Rev. Lett.* **32**, 212 (1974).
- [41] M. Nisenoff and S. Wolf, *Phys. Rev. B* **12**, 1712 (1975).
- [42] R. Rifkin and B.S Deaver, Jr., *Phys. Rev. B* **13**, 3894 (1976).
- [43] N.F. Pedersen, O.H. Soerensen, and J. Mygind, *Phys. Rev. B* **18**, 3221 (1978).
- [44] B.S Deaver, Jr., B.G. Boone and R. Rifkin, *Phys. Letters* **57A**, 186 (1976).
- [45] A.B. Zorin, I.K. Kulik, K.K. Likharev and J.R. Schrieffer, *Fiz. Nizk. Temp.* **5**, 1138 (1979) [Engl. Transl., *Sov. J. Low Temp. Phys.* **5**, 537 (1979)].
- [46] I.O. Kulik and I.K. Yanson, *Josephson Effect in Superconducting Tunnel Structures* (Nauka, Moscow) [Keter Press, Jerusalem (1972)].
- [47] L. Solymar, *Superconducting Tunneling and Applications* (Chapman and Hall, London, 1972).
- [48] R.D. Parks, *Superconductivity*, Marcel Dekker, INC. (New York, 1969).
- [49] J. Clarke, *Am. J. Phys.*, **38**, 1071 (1970).
- [50] J.R. Waldram, *Rep. Prog. Phys.* **39**, 751 (1976).
- [51] P.W. Anderson and A.H. Dayem, *Phys. Rev. Lett.* **13**, 195 (1964).
- [52] P.G. de Gennes, *Rev. Mod. Phys.* **36**, 225 (1964).
- [53] J.E. Zimmerman and A.H. Silver, *Phys. Rev.* **141**, 367 (1966).
- [54] I.O. Kulik and A.N. Omelyanchuk, *Fiz. Nizk. Temp.* **3**, 945 (1977). [Engl. Transl., *Sov. J. Low. Temp. Phys.* **3**, 459 (1977)]
- [55] K.K. Likharev, *Rev. Mod. Phys.* **51**, 101 (1979).
- [56] P.E. Gregers-Hansen, E. Hendricks, M.T. Levinsen and G.R. Pickett, *Phys. Rev. Lett.* **31**, 524 (1973).
- [57] O. Hoffmann Soerensen, B. Kofoed, N.F. Pedersen and S. Shapiro, *Rev. de Phys. Appl.* **9**, 153 (1974).

- [58] M. Octavio, W.J. Skocpol and M. Tinkham, IEEE Trans. MAG-13, 739 (1977).
- [59] K. Flensberg and J.B. Hansen, Phys. Rev. B **40**, 8693 (1989).
- [60] M. Octavio, W.J. Skocpol and M. Tinkham, Phys. Rev. B **17**, 159 (1978).
- [61] Yu. Ya. Divin and F. Ya. Nad', Sov. J. Low Temp. Phys. **4**, 520 (1978); JETP Lett. **29**, 517 (1979).
- [62] T.M. Klapwijk, G.E. Blonder and M. Tinkham, Physica B **109&110**, 1657 (1982).
- [63] G.E. Blonder, M. Tinkham, and T.M. Klapwijk, Phys. Rev. B **25**, 4515 (1982).
- [64] M. Octavio, G.E. Blonder, M. Tinkham, and T.M. Klapwijk, Phys. Rev. B **27**, 6739 (1983).
- [65] A.F. Andreev, Sov. Phys. JETP **19**, 1228 (1964).
- [66] P.G. de Gennes, *Superconductivity of Metals and Alloys*, (W.A. Benjamin, New York, 1966).
- [67] G.E. Blonder and M. Tinkham, Phys. Rev. B **27**, 112 (1983).
- [68] K. Flensberg, J.B. Hansen and M. Octavio, Phys. Rev. B **38**, 8707 (1988).
- [69] G.B. Arnold, Phys. Rev. B **17**, 3576 (1978).
- [70] G.B. Arnold, J. Low Temp. Phys. **59**, 143 (1985).
- [71] G.B. Arnold, J. Low Temp. Phys. **68**, 1 (1987).
- [72] C.W.J. Beenakker and H. van Houten, *Quantum Transport in Semiconductor Nanostructures* in Solid State Physics Vol. 44, 1 (1991).
- [73] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber and E. Weibel, Appl. Phys. Lett. **40**, 178 (1982); *ibid.*, Phys. Rev. Lett. **49**, 57 (1982); *ibid.*, Physica B **109-110**, 2075 (1982).
- [74] C.J. Muller, J.M. van Ruitenbeek and L.J. de Jongh, Physica C **191**, 485 (1992).
- [75] C.W.J. Beenakker, in *Proceedings of the 14th Taniguchi International Symposium on Transport Phenomena in Mesoscopic Systems* edited by Fukuyama and T. Ando (Springer, Berlin, 1992).
- [76] T.M. Klapwijk, Physica B **197**, 481 (1994).

- [77] C.W.J. Beenakker, in *Mesoscopic Quantum Physics*, E. Akkermans, G. Montamboux, J.-L. Pichard, and Zinn-Justin, eds. (North-Holland, Amsterdam, 1995).
- [78] *Mesoscopic Superconductivity*, Proc. of the NATO-ARW, F.W.J. Hekking, G. Schön, D.V. Averin, eds. (North-Holland, Amsterdam, 1995).
- [79] C. Lambert and R. Raimondi, *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, 901 (1998).
- [80] M.C. Koops, *Thesis*, University of Leiden (The Netherlands) in 1996.
- [81] J. Moreland and J.W. Ekin, *J. Appl. Phys.* **58**, 3888 (1985); J. Moreland and P.K. Hansma, *Rev. Sci. Instrum.* **55**, 399 (1984).
- [82] J.M. Krams, C.J. Muller, I.K. Yanson, Th.M. Govaert, R. Hesper, and J.M. van Ruitenbeek, *Phys. Rev. B* **48**, 14271 (1993).
- [83] C.J. Muller, J.M. van Ruitenbeek, and L.J. de Jongh, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 140 (1992).
- [84] C.J. Muller, J.M. van Ruitenbeek, C.W.J. Beenakker and R. de Bruyn Ouboter, *Physica B* **189**, 225 (1993).
- [85] N. van der Post, E.T. Peters, I.K. Yanson, and J.M. van Ruitenbeek, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 2611 (1994).
- [86] B.J. Vleeming, C.J. Muller, M.C. Koops, and R. de Bruyn Ouboter, *Phys. Rev. B* **50**, 16741 (1994).
- [87] J.G. Rodrigo, N. Agraït and S. Vieira, *Phys. Rev. B* **50**, 374 (1994).
- [88] J.G. Rodrigo, N. Agraït, C. Sirvent and S. Vieira, *Phys. Rev. B* **50**, 12788 (1994).
- [89] B.J. van Wees, H. van Houten, C.W.J. Beenakker, J.G. Williamson, L.P. Kouwenhoven, D. van der Marel, and C.T. Foxon, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 848 (1988).
- [90] D.A. Wharam, T.J. Thornton, R. Newbury, M. Pepper, H. Ahmed, J.E.F. Frost, D.G. Hasko, D.C. Peacock, D.A. Ritchie, and G.A.C. Jones, *J. Phys. C* **21**, L209 (1988).
- [91] H. Takayanagi, T. Akazaki and J. Nitta, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3533 (1995).
- [92] C.L. Foden, N. Rando, A. van Dordrecht, A. Peacock, J. lumley and C. Pereira, *Phys. Rev. B* **47**, 3316 (1993).

- [93] R. Cristiano, L. Frunzio, R. Monaco, C. Nappi, and S. Pagano, Phys. Rev. B **49**, 429 (1994).
- [94] A.W. Kleinsasser, R. E. Miller, W.H. Mallison and G.B. Arnold, Phys. Rev. Lett. **72**, 1738 (1994).
- [95] R. Landauer, IBM J. Res. Develop. **1**, 223 (1957); Philos. Mag. **21**, 863 (1970).
- [96] A. Furusaki, H. Takayanagi and M. Tsukada, Phys. Rev. Lett. **67**, 132 (1991).
- [97] C.W.J. Beenakker, Phys. Rev. Lett. **67**, 3836 (1991).
- [98] C.J. Lambert, J. Phys. Condens. Matter **3**, 6579 (1991).
- [99] C.W.J. Beenakker, Phys. Rev. B **46**, 12841 (1992).
- [100] K.D. Usadel, Phys. Rev. Lett. **25**, 507 (1970).
- [101] A. Schmid, in *Nonequilibrium Superconductivity, Phonons and Kapitza Boundaries*, edited by K.E. Gray (Plenum Press, New York, 1981).
- [102] J. Rammer and H. Smith, Rev. Mod. Phys. **58**, 323 (1986).
- [103] A.I. Larkin and Yu.N. Ovchinnikov, in *Nonequilibrium Superconductivity*, edited by D.N. Langenberg and A.I. Larkin (North-Holland, Amsterdam, 1986).
- [104] S. Guéron, Thesis, CEA Saclay (France) in 1997.
- [105] Yu. V. Nazarov, Phys. Rev. Lett. **73**, 1420 (1994).
- [106] W.M. van Hufelen, T.M. Klapwijk, D.R. Heslinga, M.J. de Boer, and N. van der Post, Phys. Rev. B **47**, 5170 (1993).
- [107] M. Büttiker, Phys. Rev. Lett. **57**, 1761 (1986).
- [108] A. Martín-Rodero, F. J. García-Vidal and A. Levy Yeyati, Phys. Rev. Lett. **72**, 554 (1994).
- [109] A. Levy Yeyati, A. Martín-Rodero, F. J. García-Vidal, Phys. Rev. B **51**, 3743 (1995).
- [110] A. Levy Yeyati, A. Martín-Rodero and F. Flores, Phys. Rev. Lett. **71**, 2991 (1993).
- [111] A. Martín-Rodero, A. Levy Yeyati, and J.C. Cuevas, Physica B **218**, 126 (1996); A. Levy Yeyati, A. Martín-Rodero, and J.C. Cuevas, J. Phys.: Condens. Matter **8**, 449 (1996).



- [112] J.C. Cuevas, A. Martín-Rodero and A. Levy Yeyati, Phys. Rev. B **54**, 7366 (1996).
- [113] L.P. Gorkov, Sov. Phys. JETP **7**, 505 (1958).
- [114] J.R. Schrieffer, *Theory of Superconductivity*, W.A. Benjamin, Inc., New York, (1964).
- [115] N.N. Bogoliubov, Sov. Phys. JETP **7**, 41 (1958).
- [116] M.Yu. Kupriyanov and V.F. Lukichev, Fiz. Nizk. Temp. **8**, 1045 (1982) [Sov. J. Low Temp. Phys. **8**, 526 (1982)]; A.A. Zubkov and M.Yu. Kupriyanov, Fiz. Nizk. Temp. **9**, 548 (1983) [Sov. J. Low Temp. Phys. **9**, 279 (1983)].
- [117] D. Rogovin and D.J. Scalapino, Annals of Physics **86**, 1 (1974).
- [118] L.V. Keldysh, Sov. Phys. JETP **20**, 1018 (1965).
- [119] Y. Nambu, Phys. Rev. **117**, 648 (1960).
- [120] S.B. Kaplan et al., Phys. Rev. B **14**, 4854 (1976).
- [121] E.N. Economou, *Green's Functions in Quantum Physics*, Springer-Verlag, (1990).
- [122] Y.A. Genenko and Y.A. Ivanchenko, Theor. Math. Phys. **69**, 1056 (1986).
- [123] J. Sánchez-Cañizares and F. Sols, Phys. Rev. B **55**, 531 (1997).
- [124] L.E. Hasselberg, J. Phys. F **3**, 1438 (1973); L.E. Hasselberg, M.T. Levinsen, and M.R. Samuelsen, Phys. Rev. B **9**, 3757 (1974).
- [125] A.V. Zaitsev, Zh. Eksp. Teor. Fiz. **78**, 221 (1980) [Sov. Phys. JETP **51**, 111 (1980)].
- [126] E.N. Bratus, V.S. Shumeiko, and G. Wendin, Phys. Rev. Lett. **74**, 2110 (1995).
- [127] D. Averin and A. Bardas, Phys. Rev. Lett. **75**, 1831 (1995).
- [128] U. Günsenheimer and A.D. Zaikin, Phys. Rev. B **50**, 6317 (1994).
- [129] M. Hurd, S. Datta and P.F. Bagwell, Phys. Rev. B **54**, 6557 (1996).
- [130] E.N. Bratus, V.S. Shumeiko, E.V. Bezuglyi and G. Wendin, Phys. Rev. B **55**, 12666 (1997).
- [131] A. Furusaki and M. Tsukada, Physica B **165+166**, 967 (1990).

- [132] W. Haberkorn, H. Knauer, and J. Richter, *Phys. Status Solidi* **47**, K161 (1978).
- [133] A.V. Zaitsev, *Sov. Phys. JETP* **59**, 1015 (1984).
- [134] J. Ferrer, *Thesis*, Universidad Autónoma de Madrid (1991).
- [135] M.C. Kooops, G.V. van Duyneveldt, and R. de Bruyn Ouboter, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 2542 (1996).
- [136] H.B. Callen and T.W. Welton, *Phys. Rev.* **83**, 34 (1951).
- [137] A. Martín-Rodero, A. Levy Yeyati and F.J. García-Vidal, *Phys. Rev. B (RC)*, **53**, 8891 (1996).
- [138] D. Vion, M. Götz, P. Joyez, D. Esteve, and M.H. Devoret, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3435 (1996).
- [139] M. Büttiker, in: *Superconducting Quantum Interference Devices and their Application* (Walter de Gruyter, Berlin, 1985).
- [140] E. Scheer, P. Joyez, D. Esteve, C. Urbina and M.H. Devoret, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 3535 (1997).
- [141] A. Bardas and D.V. Averin, *Phys. Rev. B* **56**, R8518 (1997).
- [142] E. Scheer, P. Joyez, D. Esteve, C. Urbina and M.H. Devoret, *Superlattices and Microstructures*, to be published.
- [143] E. Scheer, N. Agraït, J.C. Cuevas, A. Levy Yeyati, B. Ludoph, A. Martín-Rodero, G. Rubio, J.M. van Ruitenbeek and C. Urbina, *Nature* **394**, 154 (1998).
- [144] J.C. Cuevas, A. Levy Yeyati and A. Martín-Rodero, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1066 (1998).
- [145] J.C. Cuevas, A. Levy Yeyati, A. Martín-Rodero, G. Rubio, C. Untiedt and N. Agraït, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 2990 (1998).
- [146] For a recent review, see M.J.M. de Jong and C.W.J. Beenakker, in: *Mesoscopic Electron Transport*, ed. by L.L. Sohn, L.P. Kouwenhoven, and G. Schön, NATO ASI Series E, Vol.345 (Kluwer Academic Publishing, Dordrecht, 1997).
- [147] W. Schottky, *Ann. Phys. (Leipzig)* **57**, 541 (1918).
- [148] L. Saminadayar, D.C. Glatthli, Y. Lin and B. Etienne, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 2526 (1997).
- [149] V.A. Khlus, *Sov. Phys. JETP* **66**, 1243 (1987).

- [150] M.J.M. de Jong and C.W.J. Beenakker, *Phys. Rev. B* **49**, 16070 (1994).
- [151] B.A. Muzykantskii and D.E. Khmel'nitskii, *Phys. Rev. B* **50**, 3982 (1994).
- [152] M.P. Anantram and S. Datta, *Phys. Rev. B* **53**, 16390 (1996).
- [153] T. Martin, *Physics Letters A* **220**, 137 (1996).
- [154] P. Dieleman, H.G. Bukkems, T.M. Klapwijk, M. Schicke and K.H. Gundlach, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3486 (1997).
- [155] J.P. Hessling, V.S. Shumeiko, Yu. M. Galperin and G. Wendin, *Europhys. Lett.* **34**, 49 (1996).
- [156] D.V. Averin and H.T. Imam, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 3814, (1996).
- [157] G.B. Lesovik *JETP Lett.* **49**, 592 (1989).
- [158] B. Yurke and G.P. Kochanski, *Phys. Rev. B* **41**, 8184 (1990).
- [159] M. Büttiker, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 2901 (1990).
- [160] Th. Martin and R. Landauer, *Phys. Rev. B* **45**, 1742 (1992).
- [161] M. Büttiker, *Phys. Rev. B* **46**, 12485 (1992).
- [162] L.S. Levitov and G.B. Lesovik, *JETP Lett.* **58**, 230 (1993).
- [163] M.A. Kastner, *Rev. Mod. Phys.* **64**, 849 (1992); M. A. Kastner, *Phys. Today* **46**, No. 1, 24 (1993).
- [164] D.C. Ralph, C.T. Black, and M. Tinkham, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 3241 (1995).
- [165] C.T. Black, D.C. Ralph, and M. Tinkham, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 688 (1996).
- [166] A. Levy Yeyati, J.C. Cuevas, A. López-Dávalos, and A. Martín-Rodero, *Phys. Rev. B* **55**, R6317 (1997).
- [167] M.T. Tuominen, J.M. Hergenrother, T.S. Tighe, and M. Tinkham, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 1997 (1992).
- [168] P. Lafarge, P. Joyez, D. Esteve, C. Urbina, and M.H. Devoret, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 994 (1993).
- [169] T.M. Eiles, J.M. Martinis, and M.H. Devoret, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 1862 (1993).
- [170] M.T. Tuominen, J.M. Hergenrother, T.S. Tighe, and M. Tinkham, *Phys. Rev. B* **47**, 11599 (1993).

- [171] D.V. Averin and Yu. V. Nazarov, Phys. Rev. Lett. **69**, 1993 (1992).
- [172] F.W.J. Hekking, L.I. Glazman, K.A. Matveev, and R.I. Shekhter, Phys. Rev. Lett. **70**, 4138 (1993).
- [173] K.A. Matveev, M. Gisselält, L.I. Glazman, M. Jonson, and R.I. Shekhter, Phys. Rev. Lett. **70**, 2940 (1993).
- [174] F.W.J. Hekking and Yu. V. Nazarov, Phys. Rev. Lett. **71**, 1625 (1993).
- [175] J.M. Hergenrother, M.T. Tuominen, and M. Tinkham, Phys. Rev. Lett. **72**, 1742 (1994).
- [176] L.I. Glazman and K.A. Matveev, JETP Lett. **49**, 659 (1989).
- [177] V.A. Khlus, A.V. Dyomin and A.L. Zazunov, Physica C **214**, 413 (1993).
- [178] C.W.J. Beenakker and H. van Houten, *Single Electron Tunneling and Mesoscopic Devices*, (Springer, Berlin, 1992).
- [179] P.W. Anderson, Phys. Rev. **124**, 41 (1961).
- [180] S. Hershfield *et al.* Phys. Rev. Lett. **67**, 3720 (1991).
- [181] Y. Meir *et al.* Phys. Rev. Lett. **70**, 2601 (1993).
- [182] C.A. Stafford and S. Das Sarma, Phys. Rev. Lett. **72**, 3590 (1994).
- [183] D.V. Averin and A.N. Korotkov, J. Low Temp. Phys. **80**, 173 (1990).
- [184] D.V. Averin, A.N. Korotkov, and K.K. Likharev Phys. Rev. B **44**, 6199 (1991).
- [185] C.W.J. Beenakker, Phys. Rev. B **44**, 1646 (1991).
- [186] C.B. Whan and T.P. Orlando, Phys. Rev. B **54**, R5255 (1996).
- [187] H. van Houten *et al.*, in *Single Charge Tunneling*, edited by H. Grabert and M.H. Devoret (Plenum, New York, 1992).
- [188] A.V. Zaitsev and D.V. Averin, Phys. Rev. Lett. **80**, 3602 (1998).
- [189] J. Tersoff and D.R. Hamann, Phys. Rev. Lett. **50**, 1998 (1983).
- [190] N.D. Lang, Phys. Rev. Lett. **56**, 1164 (1986).
- [191] N.D. Lang, Phys. Rev. Lett. **58**, 45 (1987).
- [192] J.K. Gimzewski and R. Möller, Phys. Rev. B **36**, 1284 (1987).

- [193] N.D. Lang, Phys. Rev. B **36**, 8173 (1987).
- [194] J. Ferrer, A. Martín-Rodero, and F. Flores, Phys. Rev. B **38**, 10113 (1988).
- [195] J.S. Foster, J.E. Frommer and P.C. Arnett, Nature **331**, 324 (1988).
- [196] R.S. Becker, J.A. Golovchenko and B.S. Swartzentruber, Nature **325**, 419 (1987).
- [197] D.M. Eigler and E.K. Schweizer, Nature **344**, 524 (1990).
- [198] J.A. Stroscio and D.M. Eigler, Science **254**, 1319 (1991).
- [199] I.W. Lyo and P. Avouris, Science **245**, 1369 (1989).
- [200] P. Bedrossian, D.M. Chen, K. Mortensen and J.A. Golovchenko, Nature **342**, 258 (1989).
- [201] D.M. Eigler, C.P. Lutz and W.E. Rudge, Nature **352**, 600 (1991).
- [202] M.F. Crommie, C.P. Lutz and D.M. Eigler, Science **262**, 218 (1993).
- [203] G. Binning, C.F. Quate and Ch. Gerber, Phys. Rev. Lett. **56**, 930 (1986).
- [204] U. Landman, W.D. Luedtke, N.A. Burnham, and R.J. Colton, Science **248**, 454 (1990).
- [205] A.P. Sutton and J. B. Pethica, J. Phys.: Condens. Matter **2**, 5317 (1990).
- [206] R.M. Lynden-Bell, Science **263**, 1704 (1994).
- [207] T.N. Todorov and A.P. Sutton, Phys. Rev. Lett. **70**, 2138 (1993).
- [208] N. Agraït, J.G. Rodrigo, and S. Vieira, Phys. Rev. B **47**, 12345 (1993).
- [209] J.I. Pascual, J. Méndez, J. Gómez-Herrero, A.M. Baró, N. García and V.T. Binh, Phys. Rev. Lett. **71**, 1852 (1993).
- [210] L. Olesen, E. Laegsgaard, I. Stensgaard, F. Besenbacher, J. Schiotz, P. Stoltze, K.W. Jacobsen, and J.K. Norskov, Phys. Rev. Lett. **72**, 2251 (1994).
- [211] J.M. Krans, C.J. Muller, N. van der Post, F.R. Postma, A.P. Sutton, T.N. Todorov, and J.M. van Ruitenbeek, Phys. Rev. Lett. **74**, 2146 (1995).
- [212] J.M. Krans and J.M. van Ruitenbeek, Phys. Rev. B **50**, 17659 (1994).
- [213] J.M. Krans, J.M. van Ruitenbeek, V.V. Fisun, I.K. Yanson and L.J. de Jongh, Nature **375**, 767 (1995).

- [214] E.N. Bogachek, A.N. Zagoskin and I.O. Kulik, *Soviet J. Low Temp. Phys.* **16**, 796 (1990).
- [215] J.A. Torres, J.I. Pascual and J.J. Sáenz, *Phys. Rev. B* **49**, 16581 (1994).
- [216] J.A. Torres and J.J. Sáenz, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 2245 (1996).
- [217] J.L. Costa-Krämer, N. García, P. García-Mochales and P.A. Serena, *Surface Science* **342**, L1144 (1995).
- [218] A.M. Bratkovsky, A.P. Sutton and T.N. Todorov, *Phys. Rev. B* **52**, 5036 (1995).
- [219] C.J. Muller, J.M. Krams, T.N. Todorov and M.A. Reed, *Phys. Rev. B* **53**, 1022 (1996).
- [220] N. Agraït, J.G. Rodrigo, G. Rubio, C. Sirvent and S. Vieira, *Thin Solid Films* **253**, 199 (1994).
- [221] N. Agraït, G. Rubio and S. Vieira, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 3995 (1995).
- [222] A. Stalder and U. Dürig, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 637 (1996).
- [223] A. Stalder and U. Dürig, *J. Vac. Sci. Technol. B* **14**, 1259 (1996).
- [224] G. Rubio, N. Agraït and S. Vieira, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 2302 (1996).
- [225] T.N. Todorov and A.P. Sutton, *Phys. Rev. B* **54**, 14234 (1996).
- [226] C.A. Stafford, D. Baeriswyl and J. Bürki, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 2863 (1997).
- [227] J.M. van Ruitenbeek, M.H. Devoret, D. Esteve, and C. Urbina, *Phys. Rev. B* **56**, 12566 (1997).
- [228] C. Yannouleas, E.N. Bogachek and U. Landman, *Phys. Rev. B* **57**, 4872 (1998).
- [229] S. Blom, H. Olin, J.L. Costa-Krämer, N. García, M. Jonson, P.A. Serena, and R.I. Shekhter, *Phys. Rev. B* **57**, 8830 (1998).
- [230] N.D. Lang, *Phys. Rev. B* **52**, 5335 (1995).
- [231] C. Sirvent, J.G. Rodrigo, S. Vieira, L. Jurczyszyn, N. Mingo and F. Flores, *Phys. Rev. B* **53**, 16086 (1996).
- [232] A. Yazdani, D.M. Eigler and N.D. Lang, *Science* **272**, 1921 (1996).
- [233] A.P. Sutton, *Current Opinion in Solid State & Material Science* **1**, 827 (1996).

- [234] J.M. van Ruitenbeek, in *Mesoscopic Electron Transport*, NATO-ASI Series E: Appl. Sci., Vol. 345 (eds. L.L. Sohn, L.P. Kouwenhoven, G. Schön), p. 549, (Kluwer Academic Publishers, 1997).
- [235] *Nanowires*, edited by P.A. Serena and N. García (Kluwer, Dordrecht, 1997).
- [236] A.I. Yanson and J.M. van Ruitenbeek, Phys. Rev. Lett. **79**, 2157 (1997).
- [237] C. Joachim and J.M. Gimzewski, Chem. Phys. Lett. **265**, 353 (1997).
- [238] S.J. Tans, A.R.M. Verschueren and C. Dekker, Nature **393**, 49 (1998).
- [239] P. Sautet and C. Joachim, Chem. Phys. Lett. **185**, 23 (1991).
- [240] Natalio Mingo, *Tesis Doctoral* (Universidad Autónoma de Madrid, 1997).
- [241] C. Caroli, R. Combescot, P. Nozieres, and D. Saint-James, J. Phys. C **4**, 916 (1971). C. Caroli, R. Combescot, D. Lederer, P. Nozieres, and D. Saint-James, J. Phys. C **4**, 2598 (1971). R. Combescot, J. Phys. C **4**, 2611 (1971). C. Caroli, R. Combescot, P. Nozieres, and D. Saint-James, J. Phys. C **5**, 21 (1972).
- [242] T.N. Todorov *et al.* J. Phys. Condens. Matter **5**, 2389 (1993).
- [243] W.A. Harrison, *Electronic Structure and the Properties of Solids* (Freeman, San Francisco, 1980).
- [244] D.A. Papaconstantopoulos, *Handbook of the band structure of elemental solids*, Plenum Press, New York (1986).
- [245] J.C. Slater and G.F. Koster, Phys. Rev. **94**, 1498 (1954).
- [246] A. Levy Yeyati, A. Martín-Rodero and F. Flores, Phys. Rev. B **56**, 10369 (1997).
- [247] A. Levy Yeyati, Phys. Rev. B **45**, 14189 (1992).
- [248] F. Guinea *et al.*, Phys. Rev. B **28**, 4397 (1983).
- [249] R. Haydock, V. Heine and M.J. Kelly, J. Phys. C **5**, 2485 (1972).
- [250] J.M. van Ruitenbeek, Rev. Sci. Instrum. **67**, 108 (1996).
- [251] U. Landman, W.D. Luedtke, B.E. Salisbury and R.L. Whetten, Phys. Rev. Lett. **77**, 1362 (1996).
- [252] C.C. Wan, J.L. Mozos, G. Taraschi, J. Wang and H. Guo, Appl. Phys. Lett. **71**, 419 (1997).

- [253] M. Brandbyge, M.R. Sørensen and K.W. Jacobsen, Phys. Rev. B **56**, 10369 (1997).
- [254] W. Belzig, C. Bruder and G. Schön, Phys. Rev. B **54**, 9443 (1996).
- [255] P. García-Mochales and P.A. Serena, Phys. Rev. Lett. **79**, 2316 (1997).
- [256] E. Bascones, G. Gómez-Santos, and J.J. Sáenz, Phys. Rev. B **57**, 2541 (1998).
- [257] J.L. Costa-Krämer, N. García and H. Olin, Phys. Rev. Lett. **78**, 4990 (1997).
- [258] J.L. Costa-Krämer, Phys. Rev. B **55**, R4875 (1997).
- [259] K. Hansen, E. Laegsgaard, I. Stensgaard, and F. Besenbacher, Phys. Rev. B **56**, 2208 (1997).
- [260] C. Untiedt, G. Rubio, S.Vieira, and N. Agrait, Phys. Rev. B **56**, 2154 (1997).
- [261] F. Flores *et al.*, Nuovo Cimento **10**, 303 (1988).
- [262] K. Würde, A. Mazur, and J. Pollmann, Phys. Rev. B **49**, 7679 (1994).
- [263] D. Sánchez-Portal *et al.*, Phys. Rev. Lett. **79**, 4198 (1997).
- [264] C. Joachim, J.K. Gimzewski, R.R. Schlittler, and C. Chavy, Phys. Rev. Lett. **74**, 2102 (1995).
- [265] C. Joachim and J.K. Gimzewski, Europhys. Lett. **30**, 409 (1995).
- [266] L.A. Bumm *et al.*, Science **271**, 1705 (1996).
- [267] R.P. Andres *et al.*, Science **272**, 1323 (1996).
- [268] M.A. Reed, C. Zhou, C.J. Muller, T.P. Burgin, and J.M. Tour, Science **278**, 252 (1997).
- [269] M. Kemp, A. Roitberg, V. Mujica, T. Wanta, and M.A. Ratner, J. Phys. Chem. **100**, 8349 (1996); V. Mujica, M. Kemp, A. Roitberg, and M.A. Ratner, J. Chem. Phys. **104**, 7296 (1996).
- [270] C. Joachim and J.F. Vinuesa, Europhys. Lett. **33**, 635 (1996), and references therein.
- [271] M.P. Samanta, W. Tian, S. Datta, J.I. Henderson, and C.P. Kubiak, Phys. Rev. B **53**, R7626 (1996).
- [272] C.P. Tsu and R.A. Marcus, J. Chem. Phys. **106**, 584 (1997).



- [273] S. Datta *et al.*, Phys. Rev. Lett. **79**, 2530 (1997).
- [274] A. Levy Yeyati, J.C. Cuevas and A. Martin-Rodero, in *Photons and Local Probes*, edited by O. Marti and R. Müller (Kluwer Academic, Dordrecht, 1995).
- [275] V.S. Shumeiko, G. Wendin and E.N. Bratus, Phys. Rev. B **48**, 13129 (1993).
- [276] A. Levy Yeyati and F. Flores, Phys. Rev. B **44**, 9020 (1991); J. Phys: Condensed Matter **4**, 7341 (1992).

Sobroaliente  
Vale

~~Florez~~

Reunido el tribunal que suscribe en el día  
de la fecha, acordó calificar la presente Tesis  
doctoral con ~~una buena nota~~

MADRID, 18 de Marzo 1999

~~del~~

~~Florez~~  
~~[Signature]~~

~~[Signature]~~  
Fernando Hs

~~[Signature]~~